



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de L'Université de Lorraine

Spécialité : Mécanique et Energétique

par

Anthony THOMAS

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique de Nancy

**Transferts d'eau et de chaleur dans une pile à combustible à
membrane : mise en évidence expérimentale du couplage et analyse
des mécanismes.**

Soutenue publiquement le 23 novembre 2012 devant le jury composée de :

<i>Rapporteurs :</i>	M. Jon PHAROAH	Associate Professor, Queen's University, Kingston
	M. Marc PRAT	Directeur de recherche au CNRS, IMFT, Toulouse
<i>Examineurs :</i>	M. François LANZETTA	Professeur, FEMTO-ST, Belfort
	M. Gérard GEBEL	Directeur de recherche au CEA, SPrAM, Grenoble
	M. André RAKOTONDRAINIBE	Docteur, Hélium, Aix en Provence
	Mme. Sophie DIDIERJEAN	Professeur, UL, LEMTA, Nancy
	M. Gaël MARANZANA	Maître de conférences, UL, LEMTA, Nancy

Remerciements

Voici une liste non exhaustive des personnes à qui j'aimerais adresser un profond remerciement, de part leur compagnie et les multiples échanges que j'ai pu avoir avec eux. Cela nous permet finalement d'exister, de grandir et d'évoluer.

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse, Sophie Didierjean et Gaël Maranzana pour m'avoir aidé, aiguillé, enrichi tout au long du travail de thèse. Sophie pour sa bonne humeur, son dynamisme, ses nombreux conseils de rédaction (qui n'est pas une mince affaire aux vues de mon écriture « particulière »), ainsi que les différents échanges scientifiques et humains qui au fil des années m'ont permis de me construire en tant que docteur. Gaël pour sa curiosité scientifique, ses talents d'expérimentateur (et de bricoleur parfois), sa joie de vivre (j'ai pu le constater dès le début avec notamment le voyage à Las Vegas), et son accent anglais « just amazing ».

Je remercie vivement François Lanzetta de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à Jon Pharoah et Marc Prat pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de mon travail, en notant un merci particulier à Jon Pharoah d'avoir traversé un océan pour assister à ma soutenance. Je remercie également les autres membres du jury, Gérard Gébel et André Rakotondrainibe de m'avoir gratifié de leur présence et pour leurs échanges constructifs survenus lors de la soutenance de thèse.

J'en profite pour remercier l'ensemble du personnel du LEMTA et plus particulièrement :

- Jérôme Dillet d'avoir facilité ma vie d'expérimentateur avec des manips extrêmement bien contrôlées et pour sa bonne humeur quotidienne.
- Olivier Lottin pour son expertise anglophone et son énergie inusable (j'ai pu le constater durant les côtes des chemins de VTT)
- Christian Moyne pour ses éclaircissements toujours opportuns
- Alain Chenu garant de notre sécurité et ayant un sens aiguisé des petits fours
- Adrien Lamibrac pour ses 3 années et quelques passées au sein du même bureau où l'ambiance était toujours au rendez-vous, ainsi que pour ses talents de photographe et culinaire (on se souvient tous de ce gâteau carambar). Je lui souhaite notamment une très bonne thèse avec a perfect english of course et une très belle carrière de l'autre côté des Alpes en compagnie de Tiina.
- Nicolas Careme showman perpétuel garantissant l'avenir du comique français ou tout du moins l'ambiance dans le bureau.

- Vincent Coeuriot (assistant de Nicolas), qui avec son rire permet une catalyse (si on reste dans le côté pile) des fous rires.
- Dung Le pour sa découverte de la culture vietnamienne et ses talents de musicien
- Mathieu Klein à qui je souhaite une carrière de rockstar (on garde contact pour les royalties) et évidemment une bonne continuation de thèse (que les spins soit avec toi)
- Jean-Christophe Perrin pour son expertise en membrane, sa bonne humeur et son appartenance vosgienne
- Julia Mainka pour sa fibre VTTiste et son énergie débordante
- Libeth Maldonado pour ce magnifique repas vénézuélien et son sourire toujours présent
- Sofyane Abbou pour sa bonne humeur et successeur désigné de mes activités d'enseignement (courage à toi)
- Feina Xu pour les échanges notamment sur l'électro-osmose
- Clément Baillard que j'identifierai comme le Mr. Zébulon de l'équipe « fluide »
- Pierre Dunand pour sa bonne humeur et sa « savoyardise » communicative (In Tartiflette We Trust)
- Nicolas Lopez dit El Guapo qui enchante toutes les réunions avec son accent argentin
- Les secrétaires du LEMTA, Fatiha Boumendjel, Irene Leonard, Valérie Reichhart, Dalida Simonigh, Edith Lang et Françoise Odile-Hirtt pour m'avoir facilité la vie dans les démarches doctorales

Un remerciement tout particulier à Christine Sartori, secrétaire de l'école doctorale EMMA avec qui les échanges ont toujours été fructueux.

Je remercie également les collègues des autres laboratoires nancéens, toute l'équipe « Pile à combustible » du LRGP et les collègues de l'IJL qui ont participé notamment au séminaire de l'école doctorale, Amandine Duluard, Emile Steveler, Christel Berthelot, Aurélie Inglebert.

Comment ne pas oublier les potos, Nico, Cécile, Erol, Claire, Vincent, William, Pierre, Yann,... les colocs, Claire, Simon, Loic, les volleyeurs, Alex, Rémi, Xavier, Thibault, Elodie, Anaïs, ma bande de « geeks » Vincent, Marion, Antoine, Camille, Elsa, Alex dit Goulmac (Quebec Forever) et j'en oublie sûrement...

Je remercie du fond du cœur, bien sur, mes parents Jean-Pierre et Nicole ainsi que tous les membres de ma famille notamment mon frère Steven et ma sœur Leslie, pour leur soutien perpétuel.

A tous et aux oubliés de cette liste,

Merci !

Table des matières

Préambule	1
------------------------	----------

Chapitre 1 L'eau et la chaleur dans une pile à membrane

I.1. Principe de fonctionnement d'une pile à membrane échangeuse de protons.....	3
I.1.1. Principe de la pile à combustible PEMFC	4
I.1.2. Eléments composant une PEMFC	5
I.1.3. Thermodynamique d'une PEMFC	7
I.2. Architecture d'une PEMFC	9
I.2.1 La membrane	9
I.2.2 Les électrodes.....	11
I.2.3 Les couches poreuses	12
I.2.4 Les plaques d'alimentation	14
I.3. Gestion de l'eau et de la chaleur dans une PEMFC	15
I.3.1 Gestion de l'eau dans une PEMFC	15
I.3.2 Gestion de la chaleur dans une PEMFC	18
I.4 Contexte et objectifs de la thèse	18

Chapitre 2 Transport de l'eau au sein d'une PEMFC : Mise en évidence expérimentale de l'impact de la température sur les flux d'eau

II.1. Dispositif expérimental	21
II.1.1. Le banc d'essais.....	22
II.1.2. La cellule de pile étudiée	23
II.1.3. Les conditions expérimentales utilisées	27
II.2. Protocole de la mesure des flux d'eau en cœur de pile.....	28
II.2.1. Principe de la mesure.....	28
II.2.2. Vérifications préliminaires	31
II.2.3. Déroulement des mesures	33
II.3. Mesure des flux d'eau pour le cas référent	35

II.3.1. Influence de la différence de température des plaques d'alimentation en gaz en fonction de la densité de courant.....	35
II.3.2. Influence de la température des plaques d'alimentation à $j = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$	38
II.4. Conclusion.....	40

Chapitre 3 Transfert de chaleur au sein d'une PEMFC : mesures complémentaires de flux de chaleur et des températures des électrodes

III.1. Mesures de la température aux interfaces MPL-électrodes	44
III.1.1. Mesure de température par fil de platine : mise en place et connexions aux appareils de mesure	46
III.1.2. Etalonnage des fils	49
III.1.3. Température moyenne des électrodes	52
III.1.4. Mesure de la température aux électrodes dans le cas référent	56
III.2. Mesures des flux de chaleur.....	61
III.2.1. Fonctionnement des fluxmètres	61
III.2.2. Etalonnage des fluxmètres et évaluation des pertes vers l'extérieur.....	64
III.2.3. Calcul des flux de chaleur échangés entre l'AME et les plaques.....	67
III.2.4. Résultats de la mesure des flux de chaleur pour le cas référent.....	78
III.2.5. Mécanismes du transfert de chaleur au sein de la pile	80
III.2.6. Estimation <i>in-situ</i> de la conductivité thermique au sein des couches poreuses ...	84
III.2.7. Flux de chaleur par conduction dans les couches poreuses pour le cas référent..	85
III.2.8. Mesure de la température à l'électrode avec les fluxmètres	87
III.3. Synthèse des résultats sur les températures, flux de chaleur et flux d'eau	89
III.4. Conclusion	93
A3.1. Détails des enthalpies standards de formation utilisées pour le bilan enthalpique	94

Chapitre 4 Influence des paramètres expérimentaux

IV.1. Reproductibilité du montage expérimental	97
IV.1.1. Reproductibilité de la courbe de polarisation.....	97
IV.1.2. Reproductibilité des mesures de densités de flux d'eau	98

IV.1.3. Reproductibilité des mesures de température aux électrodes	100
IV.1.4. Reproductibilité des mesures de flux de chaleur.....	103
IV.1.5. Comparaison des résistances thermiques équivalentes : mesure de la conductivité thermique des couches poreuses	104
IV.1.6. Conclusion sur la reproductibilité des mesures.....	105
IV.2. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène	105
IV.2.1. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur les performances de la pile : courbe de polarisation	106
IV.2.2. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur les densités de flux d'eau.	107
IV.2.3. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur la température moyenne des électrodes.....	109
IV.2.4. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur le flux de chaleur	111
IV.2.5. Comparaison des résistances thermiques équivalentes lorsque de l'hydrogène sec entre dans la pile.....	112
IV.2.6. Conclusion sur l'influence de l'humidité relative de l'hydrogène.....	113
IV.3. Influence de l'épaisseur de la GDL	113
IV.3.1. Influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur les performances de la pile : courbe de polarisation	114
IV.3.2. Influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur les densités de flux d'eau....	115
IV.3.3. Influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur la température des électrodes	117
IV.3.4. Influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur les flux de chaleur.....	118
IV.3.5. Comparaison des résistances thermiques équivalentes entre une couche poreuse fine (BC) et épaisse (ref)	119
IV.3.6. Conclusion sur l'influence de l'épaisseur de la couche poreuse.....	121
IV.4. Influence de la présence de la couche microporeuse (MPL)	122
IV.4.1. Influence de la présence d'une MPL sur les performances de la pile : courbe de polarisation.....	122
IV.4.2. Influence de la présence d'une MPL sur les densités de flux d'eau	124
IV.4.3. Influence de la présence d'une MPL sur les flux de chaleur	125
IV.4.4. Estimation de la température moyenne de l'AME à l'aide des fluxmètres	127
IV.4.5. Conclusion sur l'influence de la couche microporeuse	128
IV.5. Influence de la géométrie des canaux : serpentins.....	129
IV.5.1. Influence de la géométrie des canaux sur les performances de la pile.....	129

IV.5.2. Influence de la géométrie des canaux sur les densités de flux d'eau	130
IV.5.3. Conclusion sur l'influence de la géométrie des canaux	131
IV.6. Résumé de l'impact des différents paramètres étudiés sur la pile	132
IV.7. Conclusion.....	134
IV.8. Perspectives.....	134
A4.1 Influence de l'humidité relative de l'air avec de l'hydrogène sec	138
A4.1.1. Influence de l'humidité relative de l'air sur les performances de la pile : courbe de polarisation	138
A4.1.2. Influence de l'humidité relative de l'air sur les densités de flux d'eau.....	139
A4.1.3. Conclusion sur l'influence de l'humidité relative de l'air	141
A4.2. Influence de la température moyenne de la pile	141
A4.2.1. Influence de la température moyenne sur les performances de la pile : courbe de polarisation	142
A4.2.2. Influence de la température moyenne sur les densités de flux d'eau.	143
A4.2.3. Conclusion sur l'influence de la température moyenne de la cellule.....	145
A4.3. Influence d'une différence de température des plaques d'alimentation de 20 °C pour toutes les densités de courant	145
A4.3.1. Influence d'une différence de température de 20°C sur les performances de la pile : courbe de polarisation	145
A4.3.2. Influence d'une différence de température de 20°C sur les densités de flux d'eau	146

Chapitre 5 Modélisation 2D du transport de l'eau en cœur de pile – Prise en compte du caractère non isotherme de la cellule

V.1. Synthèse bibliographique.....	150
V.2. Champ de température	153
V.3. Transport d'eau – modèle 1D	154
V.3.1. Transport de l'eau en phase vapeur dans la couche poreuse	155
V.3.2. Transport de l'eau en phase liquide dans la couche poreuse.....	158
V.3.3. Transport de l'eau dans la membrane.....	159
V.3.4. Transport de l'eau dans les électrodes.....	165
V.3.5. Modèle 1D – Analogie électrique.....	165

V.4. Transport d'eau le long des canaux – La 2^{ème} dimension	169
V.5. Résultats de la modélisation.....	172
V.5.1. Encadrement du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m pour $\xi = 0$	172
V.5.2. Encadrement du coefficient de transport électro-osmotique dans la membrane ξ pour un coefficient de diffusion constant $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	186
V.5.3 Etude du transport d'eau à l'anode lorsque $T_a > T_c$ pour un coefficient de diffusion constant $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et pour $\xi = 0$ et 0.55 au point de fonctionnement $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$	193
V.6. Conclusion et perspectives du modèle	197
 Conclusion générale	 201
 Bibliographie.....	 205

Nomenclature

Notations associées à l'alphabet romain

a	Activité chimique	-
C	Concentration	mol.m^{-3}
C_p	Capacité calorifique	$\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
D	Coefficient de diffusion effectif	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
e	épaisseur	m
E	Tension à vide expérimentale	V
E^0	Tension théorique maximale	V
E_{th}	Tension à vide théorique	V
EW	Poids équivalent de la membrane	g.mol^{-1}
F	Constante de Faraday	C.mol^{-1}
ΔG^0	Enthalpie libre de Gibbs	kJ.mol^{-1}
h	Largeur des plaques d'alimentation	m
h_i	Enthalpie de l'élément i	J.mol^{-1}
HR	Humidité relative	-
i	Courant	A
j	Densité de courant	A.cm^{-2}
L	Longueur	m
L_v	Chaleur latente de changement d'état	J.mol^{-1}
m	Masse	g
M	Masse molaire	g.mol^{-1}
n	Flux d'eau molaire	mol.s^{-1}
n_i	Nombre de moles de l'élément i	mol
N	Densité de flux d'eau	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
P	Pression totale	Pa
P^0	Pression standard	Pa
P_i	Pression partielle de l'élément i	Pa
P_{sat}	Pression de vapeur saturante	Pa
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R_i	Résistance thermique de l'élément i	K.W^{-1}
S	Surface active	cm^2
Sto	Stœchiométrie	-
Δt	Temps	s
T	Température	K ou $^{\circ}C$
U	Tension délivrée par la pile	V
V	Tension du fluxlètre	V
x	Fraction molaire	-
Z	Résistance au transfert de matière	s.m^{-1}

Notations associées à l'alphabet grec

β	Sensibilité des fluxmètres	$V.m^{-1}.m^2$
ε	Porosité des couches poreuses	-
ε_i	Proportion du canal côté i non saturé	-
λ	Teneur en eau	-
λ_i	Conductivité thermique effective de l'élément i	$W.m^{-2}.K^{-1}$
Φ	Flux de chaleur	W
ρ_{dry}	Masse volumique de la membrane sèche	$g.m^{-3}$
ξ	Coefficient du transport electro-osmotique	-

Indices et exposants

<i>a</i>	Anode
<i>Air</i>	Air
<i>atm</i>	Atmosphérique
<i>b</i>	Bulleur
<i>bal</i>	Balance
<i>Brut</i>	Brut
<i>c</i>	Cathode
<i>calc</i>	Calculé
<i>cap</i>	Capteur
<i>carbone</i>	Carbone
<i>cond</i>	Condensé
<i>condensation</i>	Condensation
<i>conduc</i>	Conduction
<i>cons</i>	Consommé
<i>diff</i>	Diffusion
<i>dry</i>	Sec
<i>e</i>	entrant
<i>ea</i>	Electrode anode
<i>eau</i>	Eau
<i>ec</i>	Electrode cathode
<i>electrode</i>	Electrode
<i>exp</i>	Expérimental
<i>ext</i>	Extérieur
<i>GDL</i>	Couche poreuse
H^+	Proton
H_2	Dihydrogène
H_2O	Eau
<i>in</i>	Entrant
<i>int</i>	Intérieur
<i>liq</i>	liquide
<i>m</i>	Membrane
<i>mesuré</i>	Mesuré

<i>MPL</i>	Couche microporeuse
<i>N₂</i>	Di-azote
<i>out</i>	Sortant
<i>O₂</i>	Dioxygène
<i>p</i>	Produit
<i>plaque</i>	Plaque
<i>Pt</i>	Platine
<i>ref</i>	Référent
<i>repro</i>	Reproductible
<i>s</i>	Sortant
<i>sat</i>	Saturé
<i>sec</i>	Sec
<i>serp</i>	Serpentin
<i>surch</i>	Surchauffe
<i>PTFE</i>	PTFE
<i>tot</i>	Totale
<i>th</i>	Théorique
<i>vap</i>	Vapeur

Préambule

Dans un contexte où la demande énergétique, basée essentiellement sur les hydrocarbures, augmente irrémédiablement (la demande en énergie au niveau mondial devrait être en 2030, 40% supérieure à ce qu'elle était en 2007 [Iea]) et qu'une crise environnementale risquant de bouleverser nos habitudes, et l'écosystème mondial, se dessine (augmentation de la température de 2 à 6°C au cours du 21^e siècle si aucune action de réduction des émissions de CO₂ n'est mise en place [Ipc]), l'hydrogène apparaît comme un vecteur énergétique viable pour le futur. De part sa présence sur Terre et ses multiples possibilités d'utilisation, l'hydrogène est une solution énergétique à haut potentiel, propre, durable permettant de stocker efficacement l'énergie. Pour être, toutefois, économiquement et écologiquement viable, sa production doit avoir un bon rendement énergétique, se faire de manière non polluante, avec des coûts de production peu élevés.

Associé à la pile à combustible, l'hydrogène permet de fournir de l'énergie électrique et thermique sans émissions locales de gaz à effet de serre. Dès aujourd'hui, l'hydrogène produit à partir de gaz naturel, permet de diviser par deux les émissions d'une voiture électrique équipée d'une pile à combustible [Pla].

Les piles à combustible sont des convertisseurs d'énergie (chimique en énergie électrique), dits propres, avec comme seul produit de réaction de l'eau et de la chaleur. Plusieurs types de piles sont développés : les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC), les pile à oxydes solides (SOFC), les piles alcalines (AFC), les piles à acide phosphorique (PAFC) et les piles à carbonate fondu (MCFC).

Au niveau des applications, les piles de type PEMFC peuvent être utilisées comme moyen de propulsion dans les automobiles. La plupart des constructeurs automobiles nord-américains et japonais annoncent une arrivée sur le marché des voitures équipées de pile à combustible d'ici 2015 [Git10]. Les PEMFC peuvent aussi être utilisées pour des applications électroniques portables et dans la production de petite et moyenne puissance pour notamment subvenir aux besoins énergétiques d'un habitat [Gar03].

Bien que les piles à combustible de type PEMFC soient en phase de commercialisation [Pan09, DeM09, Toy09], de nombreux aspects scientifiques et technologiques doivent être

éclaircis et optimisés pour parvenir à un déploiement viable. Les deux plus grandes barrières sont la durabilité et le coût [Git10]. Une pile commercialisée doit avoir une durée de vie supérieure à 5000 heures pour une utilisation en véhicule et de plus de 40000 heures pour une production de puissance en stationnaire avec une baisse de performance de moins de 10% [Bor08, Sch08]. L'objectif du département de l'énergie américain (DOE) est d'arriver à un coût total de 30 $\$.kW^{-1}$ en 2015 [Pap10]. Les multiples efforts effectués en recherche fondamentale depuis ces dernières années, ont déjà permis pour l'automobile d'atteindre des coûts de l'ordre de 25-35 $\$.kW^{-1}$ et des durées de vie de 5000 heures [Doe08].

D'un point de vue physique, de nombreux phénomènes complexes et interdépendants se produisent dans une pile, incluant le transfert de masse et de chaleur, les réactions électrochimiques, le transport ionique et électrique, gouvernant le fonctionnement des piles. Des avancées technologiques et scientifiques sont encore nécessaires pour surmonter les problèmes de coûts et de durabilité [Wan11].

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans cette problématique et concerne plus particulièrement l'étude fondamentale et expérimentale du transport d'eau et de chaleur dans une pile à combustible de type PEMFC. L'objectif est de comprendre les mécanismes régissant ces transports par l'intermédiaire d'expériences complémentaires. Des mesures simultanées de flux d'eau, de flux de chaleur, et de la température des électrodes, sont développées et permettent d'éclaircir le transport d'eau et de chaleur dans une pile à membrane échangeuse de protons.

Chapitre 1 L'eau et la chaleur dans une pile à membrane

I.1. Principe de fonctionnement d'une pile à membrane échangeuse de protons	3
I.1.1. Principe de la pile à combustible PEMFC	4
I.1.2. Eléments composant une PEMFC	5
I.1.3. Thermodynamique d'une PEMFC	7
I.2. Architecture d'une PEMFC	9
I.2.1 La membrane	9
I.2.2 Les électrodes.....	11
I.2.3 Les couches poreuses	12
I.2.4 Les plaques d'alimentation	14
I.3. Gestion de l'eau et de la chaleur dans une PEMFC	15
I.3.1 Gestion de l'eau dans une PEMFC	15
I.3.2 Gestion de la chaleur dans une PEMFC	18
I.4 Contexte et objectifs de la thèse.....	18

Ce chapitre présente brièvement le fonctionnement d'une pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Une description des différents éléments composant la pile est faite, avec une attention particulière sur le transport de chaleur et d'eau au sein de ceux-ci. Le paysage scientifique et les limites actuelles seront exposés pour finir sur le contexte de l'étude et les objectifs de la thèse.

I.1. Principe de fonctionnement d'une pile à membrane échangeuse de protons

La découverte du principe de la pile à combustible est attribuée à Sir William R. Grove qui, en s'appuyant notamment sur les travaux de son ami Christian F. Schönbein, réalisa en 1839 la première pile à combustible. Pour cela, il utilisa la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau c'est-à-dire : combiner de l'hydrogène et de l'oxygène pour produire de l'électricité et de l'eau.

Cette découverte n'a été mise en application qu'une centaine d'années plus tard, durant les années 1930, où Francis T. Bacon entreprend de développer un dispositif opérationnel à partir

de l'expérience de W. Grove. Ses travaux aboutissent, après vingt années, à la réalisation d'une pile d'une puissance d'1 kW. Depuis, de nombreuses technologies de piles à combustible ont vues le jour. Les différents types de piles existants se distinguent principalement par la nature de leur électrolyte, mais aussi par leurs caractéristiques de fonctionnement (réactifs consommés, température de fonctionnement) [Ram05]. On s'intéresse dans ce travail aux piles à combustible à membrane échangeuse de protons. (en anglais : proton exchange membrane fuel cell PEMFC).

I.1.1. Principe de la pile à combustible PEMFC

Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons est un générateur électrochimique qui combine de l'hydrogène à de l'oxygène pour produire de l'énergie électrique et de l'eau. Le rendement électrique de ce système n'étant pas parfait (égal à environ 50%), la pile produit aussi de la chaleur (Figure 1.1).

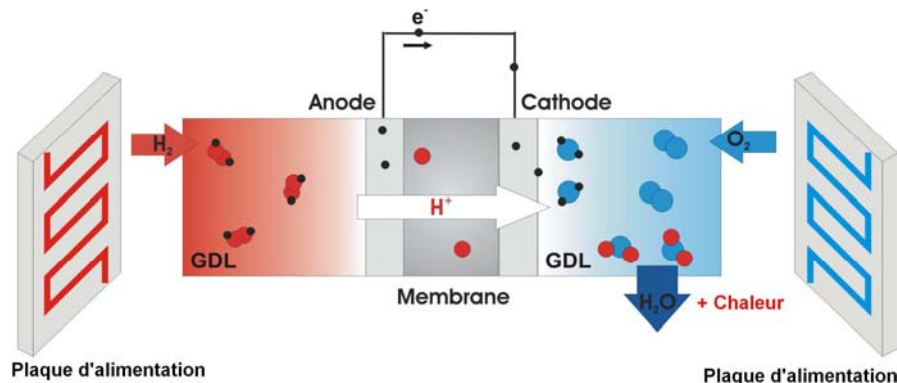


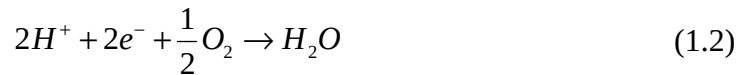
Figure 1.1 Schéma de principe d'une pile à combustible

Une cellule de pile à combustible est constituée de deux électrodes en contact avec ici, une membrane, qui joue le rôle d'électrolyte. L'anode est alimentée en combustible, l'hydrogène, et la cathode est alimentée en comburant, l'oxygène de l'air. L'oxydation de l'hydrogène à l'anode produit des ions H⁺ et des électrons qui passent de l'anode vers la cathode.



Les protons migrent dans la membrane et les électrons passent par un circuit extérieur, produisant ainsi de l'énergie électrique.

A la cathode, l'oxygène réagit avec les électrons et les protons qui ont traversé l'électrolyte pour former de l'eau.



La réaction globale donne :



Comme énoncé en introduction, la PEMFC est actuellement retenue pour l'équipement des véhicules à traction électrique, les applications électroniques portables (micro-ordinateur, téléphone portable) et la cogénération de petite et moyenne puissance (alimentation de l'habitat). En effet, elles peuvent fonctionner à basse température, inférieure à 100°C, ce qui est un atout notamment pour l'automobile. Cependant, à ces températures, les réactions électrochimiques sont ralenties et il est nécessaire d'employer un catalyseur.

Parmi les métaux nobles, le platine s'est, depuis longtemps, révélé comme le métal ayant le pouvoir catalytique le plus intéressant mais son utilisation participe au coût élevé de la pile. Pour diminuer les coûts, de récentes recherches visent à réduire la quantité de platine nécessaire en développant notamment des électrodes nano-structurées [Alv12, Car05, Raj05] permettant une meilleure utilisation du catalyseur. Elles cherchent aussi à combiner le platine avec d'autres métaux pour en réduire la quantité, posant des problèmes de stabilité [Col06], ou à le remplacer par d'autres types de catalyseurs tels que l'or [Cam03], le palladium [Mor04, Ant09] ou des métaux non nobles [Wan05].

Au niveau des contraintes freinant la commercialisation des PEMFC, une température inférieure à 100°C peut amener à des problèmes de durabilité [Bor07, Wu08] liés notamment à la présence d'eau sous forme liquide, comme la corrosion des électrodes, la dissolution du platine, ou l'obstruction des pores des différents constituants composant la pile. Plusieurs développements technologiques sont étudiés pour permettre l'utilisation de PEMFC à des températures supérieures à 100°C [Dup11].

I.1.2. Eléments composant une PEMFC

Bien que le principe de fonctionnement d'une PEMFC soit assez simple, sa mise en application est relativement délicate. En effet, les différents éléments qui composent la cellule d'une pile à combustible doivent avoir des caractéristiques mécanique, thermique et chimique très spécifiques afin de :

- alimenter la cellule en réactifs de manière uniforme,
- séparer les compartiments à l'anode et à la cathode,

- faciliter le transport des charges,
- évacuer l'eau produite par la réaction chimique au sein de la cellule sans entraver le transport des réactifs,
- maintenir une température de la pile proche de celle désirée en fonctionnement.

Les éléments constitutifs d'une pile à combustible de type PEMFC sont représentés figure 1.2. L'élément central, appelé assemblage membrane-électrodes (AME), est constitué de la membrane, électrolyte séparant l'anode de la cathode et des électrodes, siège des réactions électrochimiques. L'épaisseur de l'AME est d'environ 50 μm et cet assemblage est plutôt hydrophile.

De chaque côté de l'AME est placée une couche poreuse (en anglais Gas Diffusion Layer, GDL) assurant la répartition uniforme des réactifs vers les électrodes et facilitant la gestion de l'eau au sein de la pile à l'aide notamment d'un traitement hydrophobe. Son épaisseur varie entre 200 et 400 μm environ pour des tailles de pores de l'ordre de 10 μm . Une couche microporeuse (MPL), généralement plus hydrophobe que la GDL avec des pores plus petits (< 1 μm), peut être placée entre l'électrode et la couche poreuse pour notamment améliorer le contact électrique et limiter l'engorgement des électrodes par de l'eau liquide.

Le tout est inséré entre deux plaques d'alimentation permettant la distribution des réactifs et l'évacuation de l'eau et des gaz en excès. Elles permettent aussi, la compression des différentes couches et sont utilisées comme collectrices de courant en assurant la continuité électrique avec l'appareillage extérieur. De plus, elles assurent l'évacuation de la chaleur produite au sein de la pile.

L'ensemble des éléments constituent une cellule dite élémentaire qui, pour augmenter la puissance produite, peut être placée en série dans un « stack ».

Le rôle de chaque élément de la cellule est discuté plus en détail dans la suite de ce chapitre.

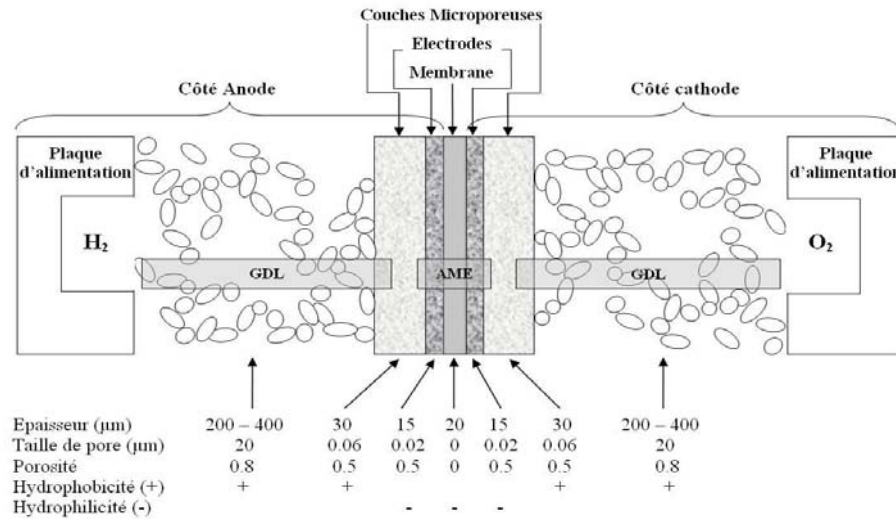


Figure 1.2 Propriétés des différents éléments composant une cellule élémentaire de PEMFC

I.1.3. Thermodynamique d'une PEMFC

I.1.3.1. Tension à vide et courbe de polarisation

La figure 1.3 présente un exemple de la variation de la tension en fonction de la densité de courant pour une PEMFC, appelée courbe de polarisation. Le courant est normalisé par la surface de l'AME pour pouvoir comparer les piles de différentes tailles entre elles.

La tension théorique maximale que peut fournir la pile, appelé tension réversible, est définie par :

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (1.4)$$

avec $\Delta G^0 (= -237.1 \text{ kJ.mol}^{-1})$ l'enthalpie libre de Gibbs fournie par la réaction totale d'une mole d'hydrogène en conditions standards, $n (= 2)$ le nombre d'électrons transférés par mole d' H_2 et $F (= 96485 \text{ C.mol}^{-1})$ la constante de Faraday.

La tension E^0 est égale à 1.23 V dans les conditions standards de température et de pression.

La tension à vide de la pile est donnée par l'équation de Nernst, prenant en compte les pertes induites par la limitation de concentration des gaz :

$$E_{th} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (1.5)$$

avec T la température (K) et a l'activité chimique, étant le rapport entre la pression partielle du gaz considéré et la pression standard (dans le cas des gaz parfaits) :

$$a = \frac{P_i}{P^0} \quad (1.6)$$

La tension à vide E_{th} a une valeur proche de 1.18 V pour une température $T = 80^\circ\text{C}$.

Expérimentalement, la tension à vide de la pile E est inférieure à E_{th} (proche de 1 V), à cause de pertes irréversibles telles que les courants internes, la perméation des gaz à travers la membrane [Ina06, Set08], ainsi que les demi-réactions parasites comme l'oxydation du platine et les réactions créant notamment des oxyde de carbone [Oet96, Mai07, Are05] ou du peroxyde d'hydrogène.

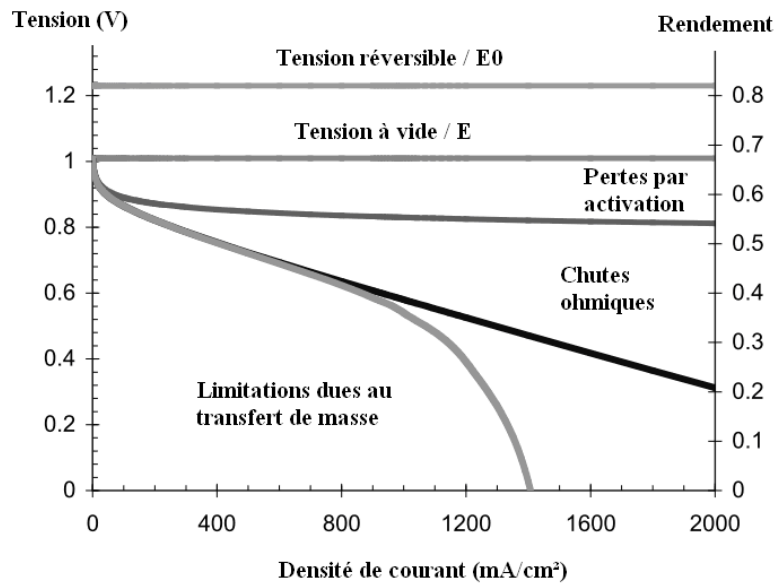


Figure 1.3 Courbe de polarisation (caractéristique courant-tension) d'une pile à combustible PEMFC fonctionnant à 80°C

En fonctionnement, lorsqu'un courant est produit, les pertes de tension à faibles densités de courant sont attribuées à l'activation des demi-réactions électrochimiques qui se produisent à la surface des couches actives. Ces pertes d'activation correspondent à l'énergie nécessaire pour initier les réactions et dépasser leur « barrière » d'activation. La cinétique de la réduction de l'oxygène, étant plus lente que l'oxydation de l'hydrogène, conduit à des surtensions plus importantes à la cathode.

Lorsque le courant augmente, une résistance au transport des charges vient s'ajouter aux pertes. Elle est majoritairement attribuée à la conduction protonique dans la membrane et aux résistances électriques des interfaces.

Enfin aux forts courants, des pertes dites de concentration apparaissent. Le transport de matière vers les couches actives devient limitant notamment par la présence d'eau liquide qui

peut diminuer fortement la diffusion des gaz. L'apport des réactifs n'est plus assez rapide par rapport à la cinétique des réactions.

I.1.3.2. Sources de chaleur dans la pile

La pile à combustible permet de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique sans émission de gaz à effet de serre directe, le produit de la réaction étant de l'eau. Cette conversion a, néanmoins, un coût énergétique. En effet le rendement de la pile n'est pas égal à 1. 50% à 70% de l'énergie produite par la pile se fait sous forme de chaleur. Cette chaleur peut être due à plusieurs sources, chaque expression étant détaillée dans l'article [Ram09] :

- la chaleur de réaction,
- la chaleur par effet Joule dû à la résistance au transfert protonique dans la membrane,
- la chaleur due à une chute de tension aux électrodes à cause des surtensions d'activation [Her12],
- la chaleur associée aux phénomènes de sorptions aux interfaces membrane-électrodes,
- et la chaleur due à une possible condensation de l'eau dans les différents éléments de la pile (électrodes, couches poreuses, plaques d'alimentation).

Ces différentes sources de chaleur peuvent amener à des dégradations thermiques [Hua12] et jouer sur l'état de l'eau et son transport au sein de la pile. Il convient donc d'étudier leurs effets au sein des différents constituants de la PEMFC.

I.2. Architecture d'une PEMFC

Une PEMFC est donc composée de plaques d'alimentation et de couches poreuses assemblés autour d'un élément central, l'assemblage membrane-électrodes, AME (figure 1.2). Dans ce paragraphe, une présentation détaillée des différents éléments composant la pile est faite ainsi que les différentes dégradations qu'ils peuvent subir.

I.2.1 La membrane

La membrane joue un rôle très important dans une pile à combustible. D'une part, elle sépare l'anode de la cathode et ne laisse pas passer les électrons et les gaz, d'autre part elle conduit les protons. Les membranes les plus utilisées dans les PEMFC sont les membranes

acide perfluorosulfonique (PFSA). En effet, ces membranes ont une bonne stabilité chimique et possèdent une conductivité ionique assez grande lorsqu'elles sont bien hydratées : 0.1 S.cm^{-1} à 80°C pour une humidité relative de 100% [Pin97]. Ces membranes sont toutefois limitées à des températures inférieures à 100°C [Ker01].

Le développement de membranes basées sur le polymère polybenzimidazole pouvant tolérer des températures supérieures à 100°C avec une conductivité protonique acceptable sans humidification fait aussi l'objet d'un vif intérêt [Zha06, Aha74, Wai95, Bou99, Li01, He03, Sch08a].

La structure chimique des membranes PFSA est présentée figure 1.4.

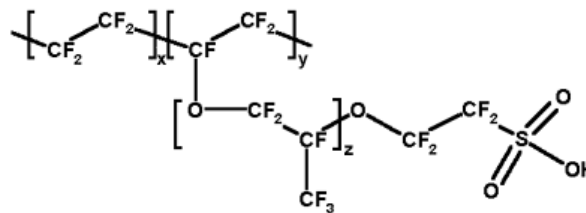


Figure 1.4 Structure chimique d'une membrane PFSA

Il s'agit d'un polymère composé d'un squelette fluoro-carboné, dérivé du PTFE, donc hydrophobe, sur lequel est greffé des chaînes comportant des groupements sulfonates SO_3^- , hydrophiles. Seuls les cations, et notamment les protons (H^+), sont mobiles et libres d'être transportés par l'intermédiaire des groupements sulfonates. Le mouvement des protons, pouvant se solvater dans l'eau, est facilité par une bonne hydratation. Son épaisseur est généralement comprise entre 18 et $180 \mu\text{m}$, la tendance étant de fabriquer des membranes de plus en plus fines. Ces membranes peuvent subir des dégradations mécaniques, thermiques et chimiques [Hua12, Lam12, Bru08].

En effet, les membranes peuvent, à leur fabrication ou par des effets de gonflement/rétrécissement à cause des conditions opératoires (ΔP , T , HR), présenter des déchirures et fissures [Bor07, Wu08, Sil11, Tan07, Hua06] augmentant la perméation des gaz [Ina06]. Celle-ci peut aussi augmenter à cause de déformations et décomposition de la membrane dues à des variations de températures importantes ou à une température de fonctionnement élevée. En conséquence de la perméation, la réaction exothermique de combustion d'hydrogène produit des surchauffes locales accentuant la dégradation de la membrane et diminuant la conductivité protonique.

A cela s'ajoute des dégradations chimiques, par empoisonnement des sites sulfoniques par des ions métalliques [Col06a, Che07] ou attaques par des radicaux libres [LaC10].

Pour améliorer la tenue mécanique, thermique et chimique de la membrane, de nouveaux procédés de fabrication peuvent être utilisés [Cur04]. La membrane peut aussi être renforcée par du PTFE expansé (e-PTFE) et structuré [Col06a, Bor06].

I.2.2 Les électrodes

Les électrodes, ou couches actives, sont les lieux des demi-réactions électrochimiques. Pour un fonctionnement en pile, l'électrode doit permettre le transport des protons vers la membrane, le transport des électrons vers les collecteurs de courant (via les GDLs et plaques d'alimentation), et le transport des réactifs ainsi que des produits de réaction, l'eau et la chaleur.

Pour cela les électrodes sont constituées d'une poudre de carbone (particules de 20 à 50 nm de diamètre [Tec09]), conducteur électronique sur lequel sont déposées des particules de platine [Lit04]. Les particules sont liées entre elles à l'aide du polymère assurant la conductivité protonique [Uch95, Lun04]. Les électrodes contiennent donc des zones de « triple contact » composées des trois matériaux : le platine supporté par le carbone, le polymère (figure 1.5) et la porosité permettant l'accès des gaz. L'épaisseur des électrodes varie entre 5 et 30 μm .

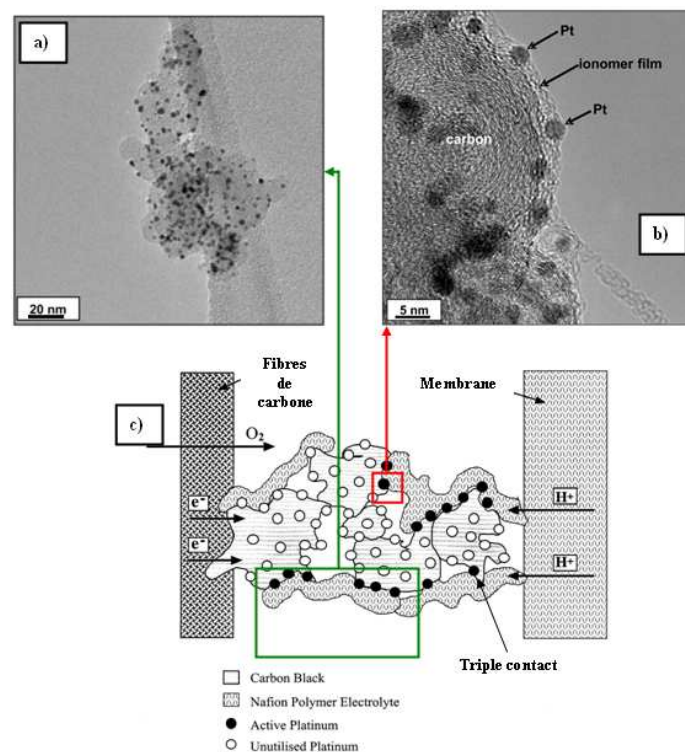


Figure 1.5. a) Vue du support carboné avec une dispersion uniforme du platine b) Zoom sur les particules de platine Pt en surface d'une sphère de carbone– c) Schéma de la composition d'une électrode [Lam12]

Pour réduire les coûts et augmenter les performances, le diamètre des particules de platine est nanométrique (2 à 4 nm - les particules plus petites ne sont pas stables) afin d'offrir une surface de réaction la plus grande possible, tout en diminuant la masse de platine employée.

Dans les années 60, un chargement de 28 mg de platine par cm^2 était utilisé [Lar03], contre 0.4 mg aujourd'hui. Le prix du platine a, lui, été multiplié par 6 durant les 20 dernières années [Val12]. Des électrodes structurées à l'aide de nanofibres de carbone orientées sont développées pour augmenter les surfaces électrochimiques, améliorer la stabilité et diminuer fortement le chargement en platine ($< 0.03 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$) [Alv12].

Comme pour la membrane, les électrodes peuvent subir des dégradations. Le platine peut être dissout à cause de conditions agressives (potentiel élevé, faible pH, présence de radicaux,...) [Bor07], redéposé en surface [Wu08, Wil93] ou dans la membrane [Bor07, Seo11] ou bien s'agglomérer [Bi09], diminuant la surface spécifique du catalyseur. Un empoisonnement du catalyseur au CO notamment ou par des ions métalliques peut aussi avoir lieu [Li10, Li10a, Li10b, Sul11].

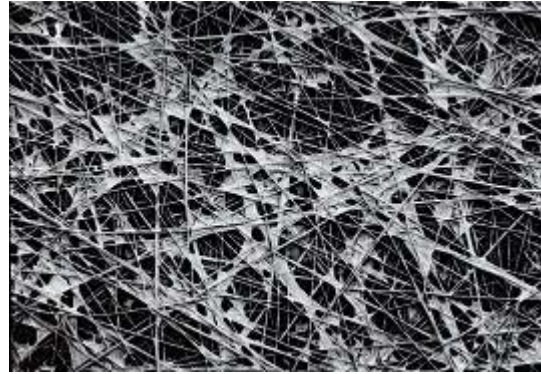
Le support carboné peut subir, lui aussi, des dégradations lorsque la pile est en fonctionnement par la formation de groupements oxygénés (carboxyle, carbonyle, hydroxyle, phénol) en surface du carbone [Ava10, Sha09] puis par le dégagement éventuel de CO_2 due à la corrosion du carbone.

I.2.3 Les couches poreuses

Les couches poreuses ou couches de diffusion (GDL) ont plusieurs fonctions dans la pile. Elles doivent amener de manière homogène les gaz réactifs des canaux vers les électrodes, évacuer l'eau et la chaleur produite et assurer le transport des électrons jusqu'aux collecteurs de courant. Elles doivent être perméables aux réactifs et produits (elles sont donc poreuses) et présenter un bon contact électrique et thermique avec les plaques et l'AME [Swa11]; tout en gardant une bonne tenue mécanique. Les couches poreuses sont généralement composées de papier ou de feutre de carbone tissé ayant une taille moyenne de pores de 10 à 50 μm .



(i) Couche poreuse tissée



(ii) couche poreuse de type « papier »

Figure 1.6 Photographies de deux types de couches poreuses obtenues au microscope électronique à balayage

La porosité de ces couches varie entre 60 et 90% avec des épaisseurs comprises entre 50 et 450 μm . Lors du serrage en pile, pour assurer l'étanchéité, elles peuvent subir une diminution de 10 à 40% de leur épaisseur. Les couches poreuses sont traitées avec du PTFE (PTFE) pour augmenter leur hydrophobicité afin de faciliter l'évacuation de l'eau. Le traitement au PTFE est souvent réalisé par spray, ce qui implique une déposition surfacique du PTFE se logeant plutôt dans les macropores que les micropores [Fis11]. La masse de PTFE inséré varie entre 10 et 40% de la masse de la couche poreuse et peut affecter les performances [Lin05, Chu10].

Depuis quelques années, une couche microporeuse (MPL) plus hydrophobe que le feutre de carbone composant la GDL est insérée entre les électrodes et la GDL. Cette couche poreuse est composée de grain de carbone de taille de l'ordre de 10 à 100 nm , entre lesquels, on insère aussi du PTFE par spray ou à l'aide d'une encre [Che08]. L'ajout d'une MPL amène à une amélioration des performances [Owe10, Kar07, Mal09, Ati07, Kim10, Web05] qui peut être due à un meilleur contact électrique et thermique entre les couches. Ses possibles rôles sur la gestion de l'eau et la chaleur sont toujours discutés actuellement et seront présentés dans le paragraphe suivant.

Les couches poreuses et microporeuses peuvent subir des dégradations liées notamment à l'oxydation du carbone. Des conditions opératoires agressives (démarrage/arrêt, épuisement d'hydrogène) peuvent amener à l'oxydation du carbone et à la décomposition du PTFE impactant les performances et la gestion de l'eau. Des dégradations mécaniques des couches microporeuses peuvent aussi apparaître à cause du traitement hydrophobe utilisé. Yan et al. [Yan10] montrent que l'ajout important de PTFE produit un craquement et conduit à l'apparition de fissures dans les MPLs [Yan10, Fis11, Hiz10], phénomène plus important

lorsqu'un procédé par spray est utilisé (Figure 1.7). La présence de ces fissures peut amener des résistances de contact plus importantes.

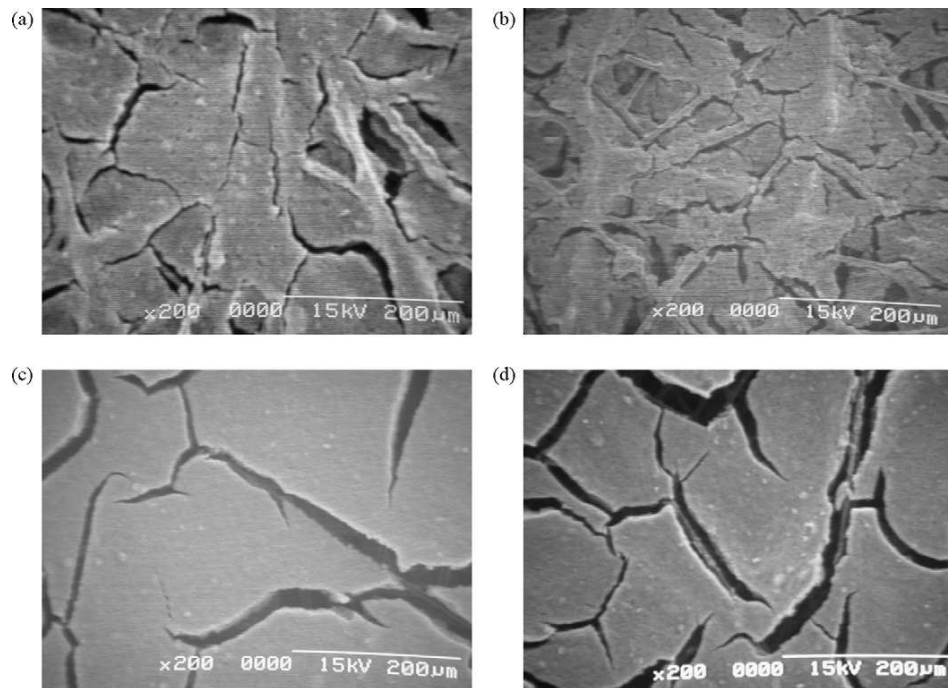


Figure 1.7 Surface de couches microporeuses observées au microscope électronique à balayage pour différents chargement en éthylène-propylène fluoré (dérivé du PTFE - FEP) et différents procédés de fabrication : (a) à l'aide d'une encre avec 20% FEP (b) à l'aide d'une encre avec 50% FEP (c) par spray avec 20% FEP (d) par spray avec 20% FEP [Yan10]

I.2.4 Les plaques d'alimentation

Les plaques d'alimentation (ou plaques bipolaires, lorsqu'elles sont insérées dans un stack) permettent d'assurer la distribution des gaz ainsi que l'évacuation de l'eau et des réactifs en excès à l'aide de canaux millimétriques. Elles font l'objet de nombreuses études, à la fois sur le matériau à employer et les différents procédés de fabrication, dans le but de répondre à de nombreux critères technico-économiques [Yua05]. Les plaques doivent assurer l'écoulement des fluides à l'aide de canaux usinés, conduire l'électricité, jouant le rôle de collecteur de courant, et permettre l'évacuation de la chaleur. Elles doivent aussi avoir une tenue mécanique suffisante pour assurer l'étanchéité de la cellule (serrage) et résister à la corrosion, tout en étant imperméables au gaz (pour limiter la perte de réactifs par des fuites).

Pour limiter les coûts de fabrication et limiter l'encombrement ainsi que le poids de la pile, les plaques d'alimentation doivent être confectionnées avec un matériau le plus léger possible et prenant peu de volume.

Le matériau utilisé initialement était le graphite non-poreux, bon conducteur électrique et stable chimiquement. Cependant l'usinage dans ce type de matériau est difficile et coûteux. Pour réduire les coûts et gagner en compacité, les recherches se concentrent sur des matériaux composites carbone-polymère, ou organiques [Yua05, Tec09] ainsi que des aciers traités en surface contre la corrosion.

Les dégradations des plaques d'alimentation peuvent être un endommagement mécanique et chimique entraînées par des pressions de serrage excessives, des températures et des conditions opératoires extrêmes.

I.3. Gestion de l'eau et de la chaleur dans une PEMFC

Une pile à membrane échangeuse de protons est un système au sein duquel les transports d'eau, de charges et de chaleur sont couplés et ses performances électriques en dépendent. La compréhension des différents mécanismes physiques et de l'influence des propriétés des matériaux permettra l'optimisation et l'amélioration de la durée de vie des piles.

I.3.1 Gestion de l'eau dans une PEMFC

Les PEMFC présentent l'avantage de fonctionner à une température basse permettant un démarrage rapide à température ambiante et une plus grande souplesse de fonctionnement, tout en couvrant une large gamme de puissance. Cependant, un effort doit notamment être consacré à la compréhension des phénomènes physico-chimiques se produisant en cœur de pile en vue d'améliorer les performances électrique du système.

En effet, les problèmes de gestion de l'eau au sein des PEMFC sont apparus dès leur développement initié par General Electric[®] dans les années 1950, et mis en application dans les missions spatiales U.S. Gemini entre 1962 et 1966. Encore aujourd'hui de nombreux travaux sont consacrés au transport de l'eau dans les piles, le but étant d'atteindre de meilleures performances et durabilité.

I.3.1.1 Gestion de l'eau au niveau de l'AME

Une des causes principales des problèmes liés à l'eau dans une PEMFC est due à l'électrolyte utilisé : la membrane. Sa conductivité protonique augmente lorsque la membrane est bien hydratée, au contraire, elle diminue lorsque la membrane s'assèche. L'augmentation la résistance électrique de la pile et, par conséquent, de la production de chaleur par effet Joule, accélère l'assèchement local de la membrane en évaporant l'eau et conduit donc à une baisse des performances. La membrane étant peu stable à haute température ($> 100^{\circ}\text{C}$), sa durée de vie diminue.

L'hydratation de la membrane est donc un paramètre clé pour les performances de la PEMFC. Pour hydrater la membrane, des réactifs humidifiés sont souvent utilisés. Ajouté à l'eau produite par la réaction électrochimique, l'humidification des gaz peut néanmoins amener, à des températures de fonctionnement standard de la pile entre 60 et 80°C , à une condensation de l'eau dans les différentes parties de la pile [Baz09]. La présence de l'eau liquide, notamment aux niveaux des électrodes, implique des baisses de performances importantes. Une possibilité pour éviter l'engorgement des électrodes par de l'eau liquide est d'utiliser des gaz non-humidifiés [Buc97], tout en garantissant des performances raisonnables. En effet, l'utilisation de gaz sec implique un assèchement de la membrane en entrée de pile qui amène à des pertes de performances. L'idée est alors d'équilibrer la répartition de l'eau produite dans la pile. L'utilisation d'écoulements de gaz en contre-courant (le sens d'écoulement de l'hydrogène est opposé à celui de l'air) permet d'homogénéiser la répartition de l'eau produite dans la membrane contrairement à un écoulement en co-courant (où l'écoulement des gaz se fait dans le même sens).

I.3.1.2 Gestion de l'eau au niveau des plaques d'alimentation

Une bonne hydratation de la membrane n'est pas le seul paramètre lié à une bonne gestion de l'eau. En effet, l'excédant d'eau (généralement sous forme liquide) doit être retiré pour éviter l'engorgement de la pile. Pour cela il est possible d'optimiser le design de la pile et les conditions opératoires. Par exemple, plusieurs géométries des canaux des plaques d'alimentation peuvent être utilisées [Li08]. Les canaux peuvent être en forme de plots [Rei88, Rei89], parallèle entre eux [Pol80, Vos93], en serpent [Spu86, Roc98], en cascade [Cho98, Cho99], interdigités [Wil97, Kaz99], ou la plaque d'alimentation elle-même peut

servir à l'écoulement des gaz à l'aide d'une mousse métallique poreuse [Mur98, Kum04, Tse12] ; chaque design ayant ses avantages et inconvénients.

Par exemple les canaux en parallèle amènent à des pertes de charges faibles mais à une habilité à retirer l'excédant d'eau plus faible que la géométrie en serpent. Quel que soit le motif sélectionné, un compromis doit être trouvé entre une perte de charge suffisante pour entraîner l'eau liquide [Li07] et une vitesse de gaz peu importante, limitant un assèchement de la membrane.

Chen [Che10] montre clairement, à l'aide d'une visualisation dans une pile transparente de l'écoulement de l'eau liquide dans les canaux, que plusieurs régimes d'écoulement peuvent exister. Lorsque le débit d'air augmente on peut passer d'un régime avec des décrochages de gouttes d'eau par intermittence, à un écoulement en film pour atteindre un écoulement chaotique. Hussaini et al. [Hus09] montrent aussi l'existence de ces différents régimes d'écoulements. Anderson et al. [And10] passent en revue les différentes expériences et modèles se consacrant à l'écoulement diphasique de l'eau dans les canaux de plaque d'alimentation.

I.3.1.3 Gestion de l'eau au niveau des couches poreuses

Les propriétés des couches poreuses, leurs épaisseurs, leurs porosités, leurs perméabilités, leurs mouillabilités, peuvent avoir un fort impact sur la gestion de l'eau [Lee04, Par04, Lin05, Qi02, Gos06, Ben05, Lit04, Cho10, Cin09]. L'ajout de PTFE permet d'augmenter l'hydrophobicité des couches poreuses et expulser plus facilement l'eau. Au niveau de la MPL, insérée entre l'électrode et la GDL, son effet positif sur les performances est connu mais son rôle exact, notamment sur la gestion de l'eau, est encore aujourd'hui discuté [Web05, Pha06, Gos09, Wu10, Web10, Nis11, Kar07, Owe10, Mal09, Ati07, Kim10, Lu10, Spe07, Pas04, Pas05, Web05, Nam09, Mar12]. Un des rôles envisagés pour la MPL est de retenir une partie de l'eau produite dans le polymère qui compose l'électrode et la membrane et ainsi améliorer la conductivité protonique [Web05]. Un autre rôle possible est de réduire le retour de l'eau liquide venant des canaux vers les électrodes.

On lui donne aussi un rôle antagoniste au précédent, celui de drainer et favoriser l'évacuation de l'eau liquide au niveau l'électrode et dans les couches poreuses [Owe10, Mal09, Lu10, Gos10, Nam09]. Ce double rôle est décrit par Nishiyama et al. [Nis11] en expliquant qu'à faible humidité relative, la MPL permet de garder l'eau dans la membrane et à plus fortes humidités relatives de drainer l'eau liquide dans les micropores hydrophiles de la

MPL, tout en permettant le transport des gaz dans les macropores la composant. Son impact sur les phénomènes de transport d'eau et de chaleur doit malgré tout encore être investigué. Son influence sera présentée dans ce travail au chapitre IV.

I.3.2 Gestion de la chaleur dans une PEMFC

50 à 70% de l'énergie obtenue par la combustion de l'hydrogène étant dégradée sous forme de chaleur, l'influence de la température et des flux de chaleur sur les différents matériaux qui composent la pile, ainsi que sur l'état de saturation et le transport de l'eau, est un élément fondamental pour optimiser les piles à combustible. Les différentes sources de chaleur (I.1.3.2) influent sur chaque élément de la pile.

Au niveau de la membrane, l'élévation de la température aux électrodes, due principalement à la chaleur de réaction et aux irréversibilités, amène à une compétition entre la production d'eau hydratant la membrane et l'augmentation de la température tendant à l'assécher. De plus une température plus élevée peut amener à une évaporation de l'eau dans les électrodes, mais aussi à un transport d'eau plus important par l'intermédiaire de l'augmentation du gradient de pression de vapeur saturante.

Les gradients de température existant au sein de la pile, peuvent aussi conduire à des changements de phase de l'eau dans les couches poreuses et les plaques d'alimentation. L'eau se condense au niveau des points froids de la pile, entravant le transport des réactifs.

Une température trop élevée peut aussi induire une dégradation des différents matériaux utilisés dans la pile. A l'inverse une température trop basse, inférieure à 0°C peut endommager les couches contenant de l'eau liquide se transformant en glace [Kim08]. La gestion de la chaleur est donc primordiale pour les PEMFC et les mécanismes de couplages avec le transport de l'eau doivent être étudiés.

I.4 Contexte et objectifs de la thèse

Comme le souligne les revues d'articles récentes sur le transport de l'eau au sein des piles à combustible [Dai09, Jia11], la compréhension des effets de l'eau et de la chaleur sur le fonctionnement des PEMFC est essentiel et doit résulter d'un équilibre entre théorie/modélisation et expérimentation.

De récents travaux se sont intéressés à l'impact du champ de température sur le transport de l'eau dans le cœur des piles à combustible. En 2002, Djilali et Lu [Dji02] développent un modèle se focalisant sur les effets non isothermes et non isobares. Ils calculent qu'une différence de température de l'ordre de 1 à 5°C pouvait exister entre la plaque bipolaire et l'électrode, dépendant de la densité de courant et des propriétés thermo-physiques utilisées. Pharoah et Burheim [Pha10] calculent, à l'aide d'un modèle thermique 2D, une différence de température de 4.5 à 15°C pour une densité de courant de 1 A.cm^{-2} . Cette différence dépend des propriétés thermo-physiques mais aussi de l'état de l'eau dans la pile. Weber et Newman [Web06] ainsi que Wang et Wang [Wan06] montrent, en considérant un fonctionnement de la pile non isotherme, qu'un phénomène de condo-évaporation (heat pipe effect) à travers la couche poreuse pouvait exister et avait un effet significatif à fortes densités de courant. Eikerling [Eik08] démontre d'ailleurs qu'à une densité de courant de 1 A.cm^{-2} , le taux d'évaporation à l'électrode est suffisant pour évacuer toute l'eau produite sous forme vapeur.

Pour visualiser ce phénomène, Hickner et al. [Hic08, Hic08a], Kim et Mench [Kim09] ainsi que Fu et al. [Fu11], utilisent la radiographie aux neutrons et mettent en avant l'importance de l'évaporation aux fortes densités de courant. L'influence de la température sur l'eau est donc réelle, à la fois sur son état mais aussi sur son transport. En effet, les travaux de Kim et Mench, Fu et al. ou encore Hatzell et al. [Hat11] mettent en évidence que l'eau se dirige préférentiellement vers le côté froid de la pile.

Ces travaux montrent donc un impact important de la température sur le transport de l'eau. Ce travail de thèse propose une analyse expérimentale des transferts d'eau et de chaleur dans une pile à combustible. Le but est de mettre en évidence les mécanismes principaux à l'aide du développement d'expériences simples mais maîtrisées, validées par une modélisation simple mais basée sur la physique.

Pour cela, dans un premier temps, l'influence de la température sur le transport de l'eau sera étudiée. Une expérience consistant à imposer une différence de températures des plaques d'alimentation, et à mesurer l'impact de cette différence sur les flux d'eau traversant la pile, est développée. Cette mesure se fait à l'aide d'un bilan d'eau entre l'entrée et la sortie de la pile.

Dans un second temps, la variation de la température des électrodes, mesurée à l'aide de fils de platine, et des flux de chaleur, mesurée à l'aide de fluxmètres, avec la densité de courant est présentée pour une configuration de pile de référent. La mesure simultanée des

températures, des flux de chaleur et d'eau permet de confirmer, du moins pour nos matériaux et conditions opératoires, que le transport de l'eau dans les couches poreuses se fait sous forme vapeur. Ajouté à cela, la conductivité thermique effective des couches poreuses, paramètre clé du transfert de chaleur, est estimé *in-situ*.

Dans un troisième temps l'influence de différents paramètres caractérisant les matériaux comme l'épaisseur des couches poreuses, la présence d'une MPL, la géométrie des canaux ou l'influence des conditions opératoires comme l'humidité relative des gaz, est exposée à la fois pour les mesures de température, de flux de chaleur et d'eau. Cela permet notamment de mettre en lumière un des impacts de la couche microporeuse sur la pile.

Enfin, un modèle bidimensionnel est développé pour valider notre théorie, à partir des données expérimentales. La variation et les valeurs de deux paramètres clés du transport de l'eau dans la membrane : le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane et le coefficient de transport par électro-osmose, sont identifiées.

Ce travail permet donc d'étudier à la fois le transfert de chaleur et le transport d'eau dans une pile à membrane échangeuse de protons par une approche expérimentale et une modélisation simple.

Chapitre 2 Transport de l'eau au sein d'une PEMFC : Mise en évidence expérimentale de l'impact de la température sur les flux d'eau

II.1. Dispositif expérimental.....	21
II.1.1. Le banc d'essais.....	22
II.1.2. La cellule de pile étudiée	23
II.1.3. Les conditions expérimentales utilisées	27
II.2. Protocole de la mesure des flux d'eau en cœur de pile	28
II.2.1. Principe de la mesure.....	28
II.2.2. Vérifications préliminaires	31
II.2.3. Déroulement des mesures.....	33
II.3. Mesure des flux d'eau pour le cas référent.....	35
II.3.1. Influence de la différence de température des plaques d'alimentation en gaz en fonction de la densité de courant.....	35
II.3.2. Influence de la température des plaques d'alimentation à $j = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$	38
II.4. Conclusion	40

Ce chapitre introduit l'étude expérimentale d'une cellule de type PEMFC développée pour analyser le transport de l'eau. Dans un premier temps, le banc d'essais et la cellule utilisée pour ce travail de thèse sont décrits. Puis, les conditions expérimentales utilisées sont présentées. Le cœur du chapitre est consacré à la mesure des flux d'eau obtenue notamment dans le cas d'un assemblage de pile référent. La mise en évidence de l'impact de la température sur les flux d'eau traversant la pile est le point de départ pour la modélisation présenté chapitre V et l'étude fine du transfert de chaleur réalisée chapitre III.

II.1. Dispositif expérimental

L'objectif de ce travail étant de comprendre les mécanismes liés au transport de l'eau au sein d'une cellule de pile à combustible, un dispositif expérimental a été spécifiquement réalisé pour la mesure des flux d'eau au sein des couches diffusives et de la membrane d'une

cellule de pile à combustible. Il permet, à l'aide d'un bilan matière et de l'application de différentes températures de plaque d'alimentation en gaz, d'observer et de quantifier l'influence de la température sur le transport d'eau.

II.1.1. Le banc d'essais

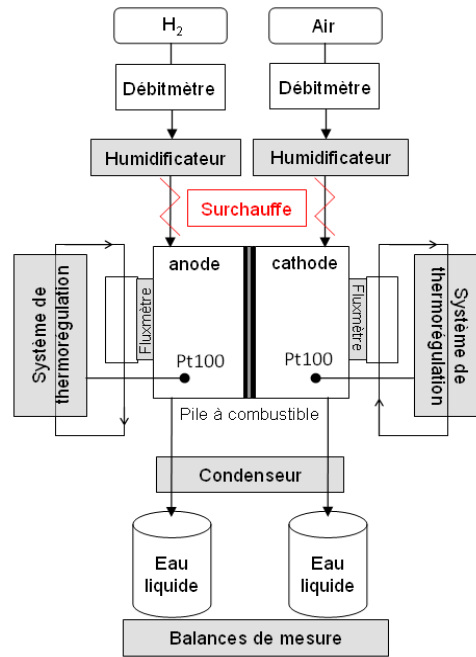


Figure 2.1 Schéma du montage expérimental

La figure 2.1 représente schématiquement le système dans lequel est insérée la cellule. Tout d'abord, les gaz d'alimentation sortant des bouteilles et du compresseur, sont détendus jusqu'à une pression de 1.5 bar avant que leurs débits soient réglés à l'aide de débitmètres Brooks Instrument® installés sur les lignes d'air et d'hydrogène. Les débitmètres ont des gammes allant de 0 à 4 $NL.min^{-1}$ pour l'air et de 0 à 1.5 $NL.min^{-1}$ pour l'hydrogène. Chaque gaz est ensuite humidifié en s'écoulant à travers un humidificateur. Cet humidificateur ou bulleur est composé d'une enceinte remplie d'eau dans laquelle le gaz « barbote ». Sa température est régulée à l'aide de deux thermocouples. Le premier thermocouple est plongé dans l'eau et permet, grâce au pilotage d'une résistance chauffante, d'obtenir la température de rosée désirée. Le second est placé sur la paroi supérieure de l'enceinte dont la température est également régulée (à l'aide d'un élément chauffant) à une valeur légèrement plus grande que celle de l'eau du bulleur pour éviter que la vapeur condense dans l'humidificateur avant d'en sortir. Pour toutes les expériences, la température de l'eau dans les humidificateurs est imposée à $T_b = 60^\circ C$. L'humidité relative des gaz est donc égale à 100% à $T = 60^\circ C$. Entre

l'humidificateur et la cellule, les tuyaux dans lesquels circulent l'air et l'hydrogène sont équipés de cordons chauffants et calorifugés pour surchauffer les gaz, à une température de 80°C, afin d'éviter qu'une partie de la vapeur d'eau qu'ils contiennent s'y condense. En sortie de pile, un condenseur, thermorégulé à 8°C par un élément à effet Peltier a été mis en place pour condenser la vapeur d'eau contenue dans les gaz de sortie. L'eau liquide ainsi obtenue est récoltée dans des réservoirs placés sur des balances Kern®, précises à $\pm 0.01\text{g}$. Ce dispositif permet d'enregistrer la variation de la masse d'eau en fonction du temps et ainsi de réaliser un bilan massique nécessaire pour la mesure des flux d'eau traversant les différentes couches de la pile (présenté au paragraphe II.2.1).

La température de chaque plaque d'alimentation est contrôlée à l'aide d'une sonde de platine Pt100 connectée au système de thermorégulation Lauda® E300. L'eau thermorégulée circule dans des plaques en aluminium fixées sur les plaques d'alimentation en gaz. Entre les plaques d'alimentation et celles en aluminium, des fluxmètres sont insérés permettant la mesure des flux de chaleur traversant la pile (décrits paragraphe III.2.1).

Une charge AMREL® impose l'intensité du courant délivré par la pile et un boîtier contenant une carte d'acquisition National Instrument®, permet de suivre et d'acquérir (à une fréquence de 200 Hz) de façon synchronisée les mesures de tension, d'intensité, de masses d'eau, les flux de chaleur ou encore les températures des plaques d'alimentation en gaz ainsi que celle des humidificateurs.

II.1.2. La cellule de pile étudiée

L'assemblage membrane électrode (AME) utilisé (figure 2.2i), est développé par Johnson Matthey Technologies. Il est constitué d'une membrane perfluoro-sulfonée d'épaisseur 30 μm et deux électrodes de 10 μm ayant un chargement en platine de 0.2 $\text{mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ à l'anode et 0.6 $\text{mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ à la cathode, pour une surface active carrée de 25 cm^2 .

Trois types de GDLs développées par Sigracet® sont utilisés dans ce travail (figure 2.2ii) :

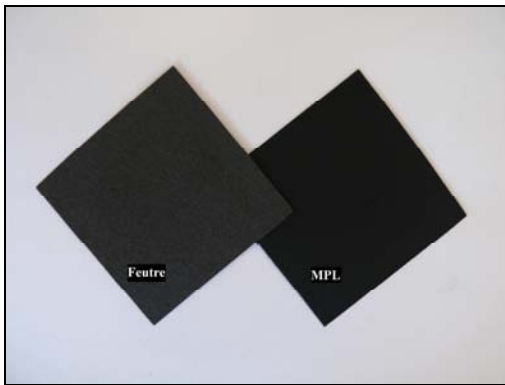
- GDL « 10BB » composée d'un feutre de carbone partiellement hydrophobe (5% en masse de PTFE) d'épaisseur 375 μm et d'une couche microporeuse (MPL) d'épaisseur 45 μm contenant 30% en masse de PTFE.

- GDL « 25BC » composée d'un feutre de carbone partiellement hydrophobe (5% en masse de PTFE) d'épaisseur 190 μm et d'une MPL d'épaisseur 45 μm contenant 30% en masse de PTFE.

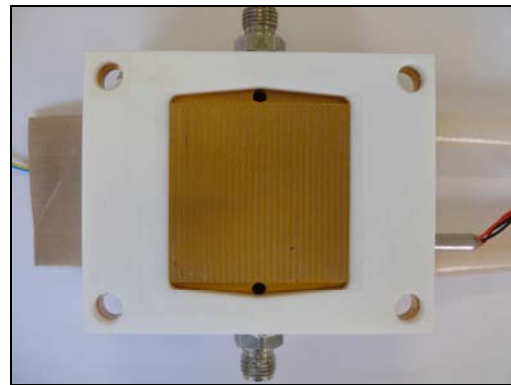
- GDL « 25BA » composée d'un feutre de carbone partiellement hydrophobe (5% en masse de PTFE) d'épaisseur $190\ \mu m$ sans MPL.



(i) L'AME



(ii) GDL : côté feutre, côté MPL



(iii) Plaque d'alimentation en gaz

Figure 2.2 Photographie des différents éléments composant la pile à combustible étudiée

L'assemblage est complété par deux joints plats d'épaisseurs et de matières différentes selon les couches poreuses utilisées permettant d'assurer un taux de compression d'environ 30% : en silicone et d'épaisseur $290\ \mu m$ pour les GDLs « 10BB », utilisant du PTFE et d'une épaisseur de $150\ \mu m$ pour les GDLs « 25BC », et d'une épaisseur de $100\ \mu m$ pour les GDLs « 25BA ».

Trois couches de diffusion sont donc utilisées lors de ce travail. L'utilisation des couches poreuses « 10BB » et « 25BC » permet d'étudier l'influence de l'épaisseur des couches de diffusion. En effet lorsque l'épaisseur de la couche poreuse augmente, on peut s'attendre à une augmentation de la résistance de transfert de matière et de chaleur qui peut donc influencer le transport de l'eau. La présence ou non d'une couche microporeuse, ayant une hydrophobicité plus importante et des tailles de pores plus petites que le feutre de carbone, peut influencer elle aussi le transport de l'eau. La comparaison, à même épaisseur de feutre,

des GDLs « 25BC » et « 25BA » nous renseignera sur l'effet de la couche microporeuse. Les mesures obtenues sur ces différentes GDLs sont présentées dans le chapitre IV.

Les plaques d'alimentation en gaz sont réalisées au laboratoire (figure 2.2iii). Le matériau utilisé est le laiton, bon conducteur de la chaleur, afin d'obtenir une température de plaque la plus uniforme possible. Elles sont revêtues d'une couche de $30\ \mu\text{m}$ nickel puis de $4\ \mu\text{m}$ d'or pour éviter la corrosion. La largeur des deux plaques est de $8\ \text{cm}$, leur longueur de $10\ \text{cm}$ et leur épaisseur varie entre $1,5$ et $2\ \text{cm}$.

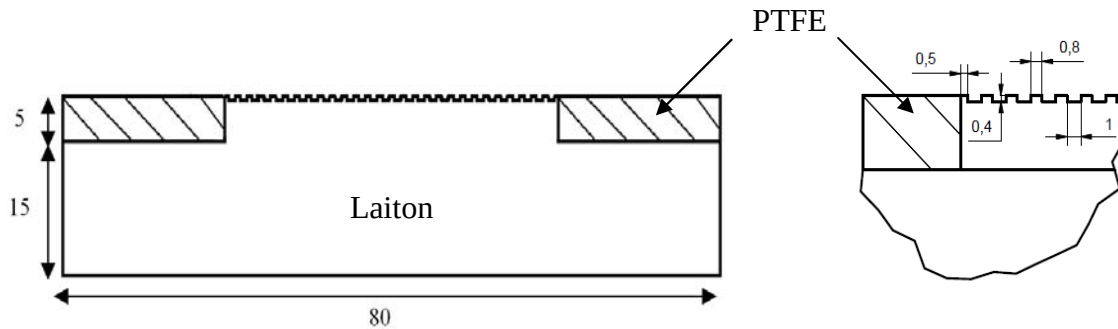


Figure 2.3 Vue en coupe de la plaque d'alimentation et zoom sur la dimension des canaux/dents (dimension en mm)

Un plot carré d'épaisseur $5\ \text{mm}$ et d'une surface de $25\ \text{cm}^2$, correspondant à la surface de l'électrode, a été usiné. Vingt-huit canaux parallèles d'une longueur de $50\ \text{mm}$, d'une largeur de $1\ \text{mm}$ et d'une profondeur de $0.4\ \text{mm}$ ont été gravés en surface pour permettre l'écoulement des gaz.

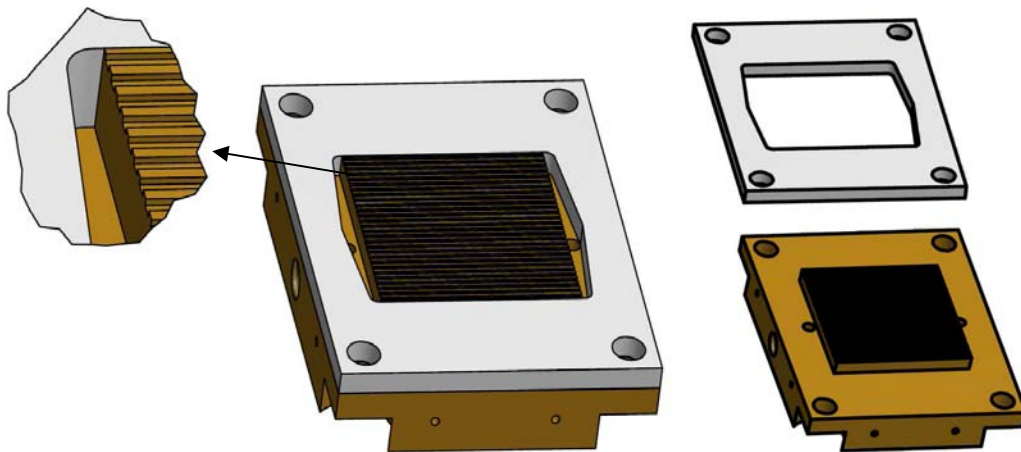


Figure 2.4 Dessin technique de l'ensemble plaque d'alimentation et calle en PTFE

Deux plaques de PTFE (partie blanche figure 2.4) d'une épaisseur de $5\ \text{mm}$ pour une surface de $50\ \text{cm}^2$ sont placées autour du plot pour découpler les plaques sur le plan thermique

(le PTFE étant un isolant $\lambda_{PTFE} = 0.25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et permettre la mesure séparée des flux de chaleur coté anode et cathode. Lors des expériences, la pile a été placée verticalement, c'est-à-dire que les gaz circulent du haut vers le bas, côté anode et cathode, comme le montre la figure 2.5.

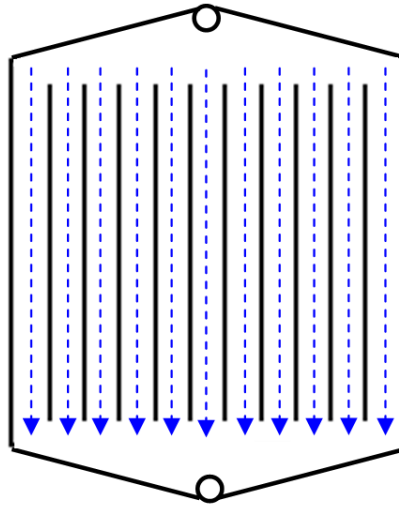
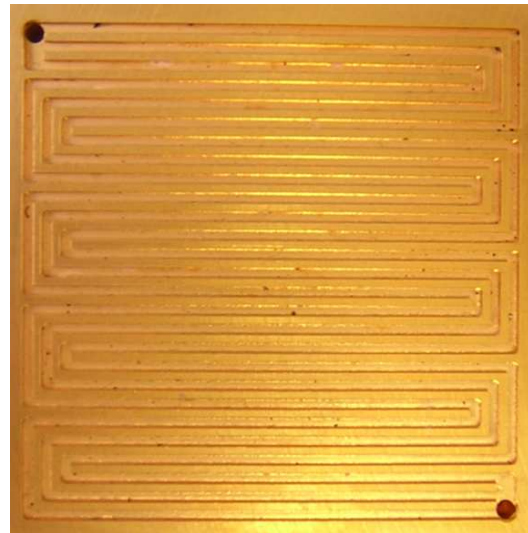


Figure 2.5 Schéma de l'écoulement des gaz dans les canaux

Pour étudier l'influence de l'écoulement des gaz au niveau des plaques d'alimentation, deux géométries de canaux ont été usinées : en parallèles (figure 2.6i) et en serpentin (figure 2.6ii).



(i) géométrie parallèle



(ii) géométrie serpentin

Figure 2.6 Géométrie des plaques d'alimentation en gaz

Le motif en serpentin est composé de trois serpentins en parallèle de 1 mm de large et de 0.7 mm de profondeur. La géométrie des canaux a un impact important sur les performances

de la pile. En général, les canaux en parallèles ont l'avantage de générer de faibles pertes de charges mais, les vitesses de gaz étant petites, obligent à travailler avec des stœchiométries élevées pour éviter l'engorgement des canaux. Le motif en serpentin, qu'il soit monocanal ou constitué de plusieurs canaux en parallèle, amène à des grandes vitesses de gaz (au détriment de pertes de charges importantes) qui favorisent le passage d'une partie des gaz sous les dents des canaux à travers la GDL [Jia11]. D'après Spornjak et al. [Spe10], cet écoulement pourrait favoriser l'évacuation de l'eau liquide contenue dans la GDL et donc améliorer les performances de la pile.

II.1.3. Les conditions expérimentales utilisées

Différentes conditions expérimentales ont été utilisées pour étudier le transport de l'eau au sein de la pile. La principale est liée à la température des plaques d'alimentation. Les autres sont l'humidité relative des gaz, l'épaisseur des couches de diffusion, la présence d'une couche microporeuse et la géométrie des canaux.

II.1.3.1. La température des plaques d'alimentation en gaz

Pour étudier l'influence du champ de température, trois configurations thermiques sont réalisées :

- (i) les températures des plaques d'alimentation en gaz (T_a à l'anode et T_c à la cathode) sont égales à 60°C, $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$.
- (ii) la température de la plaque coté cathode est imposée à 62.5°C et celle coté anode à 57.5°C, $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$.
- (iii) et inversement, la température de la plaque coté anode est égale à 62.5°C, et celle coté cathode à 57.5°C, $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$.

Dans chaque cas, la température moyenne des plaques est égale à 60°C. Une différence maximale de 5°C entre les plaques a été choisie pour à la fois ne pas trop s'éloigner d'un fonctionnement standard de la pile mais aussi obtenir un flux de chaleur significatif, dirigé soit de l'anode vers la cathode, soit de la cathode vers l'anode. Une expérience à densité de courant fixée avec de plus grandes différences de température des plaques a également été réalisée ; elle est présentée paragraphe II.3.2.

II.1.3.2. L'humidité relative des gaz

Il a été choisi de travailler avec ou sans humidificateur, côté hydrogène, l'air étant toujours humidifié côté cathode. La comparaison des mesures obtenues avec de l'hydrogène humidifié ou sec permet d'étudier l'influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur le transport de l'eau. Lors des expériences, la température des humidificateurs a été fixée à 60°C. Par conséquent, lorsque $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$, l'humidité relative côté anode HR_a est égale à 0% en entrée (sans humidificateur) ou 100% (avec humidificateur) et $HR_c = 100\%$, côté cathode. Lorsque la température d'une des plaques d'alimentation est égale à 62.5°C, l'humidité relative en entrée est de 89%.

II.1.3.3. L'assemblage « référent »

Une pile servant de référence a été assemblée pour étudier l'influence des conditions expérimentales sur la mesure des flux d'eau. Elle est constituée, d'un AME dont la surface active est égale à 25 cm², de deux GDLs « 10 BB » et de deux joints en silicone, comprimés entre deux plaques gravées de canaux en parallèle. L'expérience utilisant cet assemblage et des gaz humidifiés est appelée cas référent.

II.2. Protocole de la mesure des flux d'eau en cœur de pile

La mesure des flux d'eau dans les couches de diffusion et la membrane, pour différentes conditions expérimentales, permet d'obtenir des informations sur le transport d'eau au sein de la pile à combustible. Le principe, les précautions et les mesures de flux d'eau réalisées sont présentés ci-dessous. Toutes les expériences menées dans ce travail obéissent au même protocole de mesure. Pour chaque expérience, la pression en sortie est égale à la pression atmosphérique. La stœchiométrie des gaz est égale à $Sto_a = 1.4$ pour l'hydrogène et à $Sto_c = 3$ pour l'air.

II.2.1. Principe de la mesure

Le principe de mesure est présenté pour les paramètres du cas référent. Un bilan massique entre l'entrée et la sortie des canaux d'alimentation en gaz permet de déterminer les densités de flux d'eau moyennes N^a et N^c traversant les couches diffusives respectivement à l'anode

et à la cathode. Par convention les densités de flux N^a et N^c sont positives lorsqu'elles sont dirigées de l'électrode vers le canal (figure 2.7).

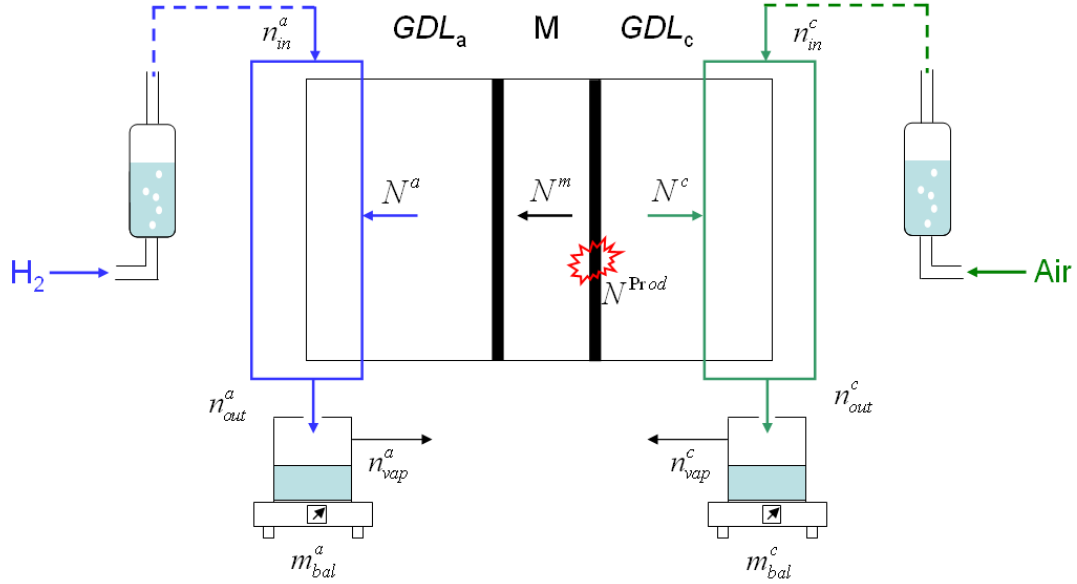


Figure 2.7 Bilan massique à l'anode (bleu) et à la cathode (vert)

La connaissance du flux d'eau qui entre dans la pile avec l'hydrogène, n_{in}^a et la mesure du flux d'eau en sortie n_{out}^a , permet d'obtenir N^a par la relation :

$$N^a = \frac{n_{out}^a - n_{in}^a}{S} \quad (2.1)$$

Et de la même manière, côté cathode

$$N^c = \frac{n_{out}^c - n_{in}^c}{S} \quad (2.2)$$

S étant la surface active de la pile égale à $25 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

N^a et N^c sont reliés entre eux par l'intermédiaire du flux d'eau traversant la membrane (M), noté N^m et de la production d'eau à la cathode, notée N^{Prod} :

$$N^a = N^m \quad (2.3)$$

$$N^{Prod} = N^m + N^c \quad (2.4)$$

Les mesures des flux d'eau sont réalisées à différents points de fonctionnement, c'est-à-dire à différentes densités de courant j ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Puisque la stœchiométrie est fixée, les flux d'eau entrant dans la pile n_{in}^a et n_{in}^c varient avec le courant i (A). La connaissance de la température de l'humidificateur T_b étant égale à 60°C côté anode et cathode, permet de

remonter à la valeur du flux d'eau entraîné dans la pile par le gaz humidifié, respectivement par la relation (2.5) pour l'anode et la relation (2.6) pour la cathode.

$$n_{in}^a = n_{in}^{H_2} \left(\frac{HR_a P_{sat}(T_b)}{P - HR_a P_{sat}(T_b)} \right) \quad (2.5)$$

$$n_{in}^c = n_{in}^{Air} \left(\frac{HR_c P_{sat}(T_b)}{P - HR_c P_{sat}(T_b)} \right) \quad (2.6)$$

avec
$$n_{in}^{H_2} = Sto_a \frac{i}{2F} \quad (2.7)$$

et
$$n_{in}^{Air} = \frac{Sto_c}{0.21} \frac{i}{4F} \quad (2.8)$$

La pression de vapeur saturante à la température T (°C) est donnée par la loi de Rankine :

$$P_{sat}(T) = P_{atm} \exp \left(13.669 - \frac{5096.23}{T + 273.15} \right) \quad (2.9)$$

Pour chaque ligne de gaz, le flux d'eau en sortie de pile (n_{out}^a à l'anode et n_{out}^c à la cathode) est égal à la somme du flux d'eau condensé à l'aide du condenseur, (n_{bal}^a et n_{bal}^c) (dédié de la quantité pesée en continu (m_{bal}^a et m_{bal}^c) pendant le temps Δt) et du flux de vapeur saturante (n_{vap}^a et n_{vap}^c), qui sort avec les gaz en excès à la température du condenseur :

$$n_{out}^a = n_{bal}^a + n_{vap}^a \quad (2.10)$$

et
$$n_{out}^c = n_{bal}^c + n_{vap}^c \quad (2.11)$$

L'utilisation des balances permet de mesurer la masse d'eau sortant à l'anode et à la cathode (m_{bal}^a et m_{bal}^c) au cours du temps. La figure 2.8 montre la mesure réalisée côté anode pour quatre débits correspondant aux densités de courant $j = 0.04, 0.16, 0.32$ et 0.4 A.cm^{-2} .

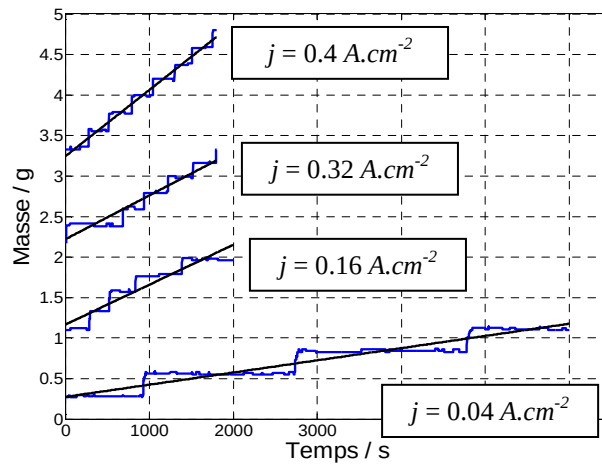


Figure 2.8 Mesure de la masse d'eau en fonction du temps pour quatre débits d'hydrogène différents.

On observe que la variation de la masse d'eau en fonction du temps se fait par palier. Les marches correspondent à la chute d'une goutte dans le récipient de collecte posé sur la balance. En approchant l'escalier ainsi formé par une droite à l'aide d'une méthode des moindres carrés, il est possible d'obtenir le flux d'eau condensée. La pente de la droite divisée par la masse molaire M_{H_2O} de l'eau nous donne un flux molaire d'eau condensée n_{bal}^a à l'anode et n_{bal}^c à la cathode :

$$n_{bal}^a = \frac{m_{bal}^a}{\Delta t \cdot M_{H_2O}} \quad (2.12)$$

$$n_{bal}^c = \frac{m_{bal}^c}{\Delta t \cdot M_{H_2O}} \quad (2.13)$$

Les flux de vapeur sortant du condenseur à une température T_{cond} de 8°C peuvent être calculés à l'aide des relations suivantes :

$$n_{vap}^a = n_{out}^{H_2} \left(\frac{HR_a P_{sat}(T_{cond})}{P - HR_a P_{sat}(T_{cond})} \right) \quad (2.14)$$

$$n_{vap}^c = n_{out}^{Air} \left(\frac{HR_c P_{sat}(T_{cond})}{P - HR_c P_{sat}(T_{cond})} \right) \quad (2.15)$$

avec
$$n_{out}^{H_2} = (Sto^a - 1) \frac{i}{2F} \quad (2.16)$$

et
$$n_{out}^{Air} = \left(\frac{Sto^c}{0,21} - 1 \right) \frac{i}{4F} \quad (2.17)$$

II.2.2. Vérifications préliminaires

La mesure de flux d'eau se faisant à l'aide d'un bilan massique prenant en compte la quantité d'eau entrant avec les gaz humidifiés et la quantité d'eau condensée, mesurée à l'aide des balances, un étalonnage a été effectué pour juger à la fois de l'efficacité des humidificateurs et de celle du condenseur. Pour une pile en circuit ouvert, les débits de gaz ont été augmentés puis diminués pour une densité de courant équivalente comprise entre 0 et 2 $A.cm^{-2}$. Le temps d'acquisition des points de mesure varie de 1800 s à 6000 s en fonction de la densité de courant. 6000 s est le temps nécessaire, à une densité équivalente $j = 0.04 A.cm^{-2}$, pour obtenir plus d'1g d'eau condensée en sortie hydrogène, permettant un calcul précis, à $\pm 5.10^{-3} mol.m^2.s^{-1}$, des flux. Cette quantité est obtenue pour une durée d'acquisition 2000 s à $j =$

0.16 A.cm^{-2} , le débit d'eau entraîné par les gaz augmentant avec le courant. Un temps minimum de 1800 s a été fixé pour les autres débits ; dans ce cas la durée d'acquisition n'est plus uniquement due à la masse nécessaire pour réaliser une pesée correcte de l'eau mais correspond au temps que met le système de régulation pour maintenir constante la température des plaques d'alimentation lors du fonctionnement de la pile (cf. chapitre III). Sur la figure 2.9 sont représentés les flux d'eau entraînée par les gaz $n_{in}^{a,c}$, les flux d'eau condensée $n_{bal}^{a,c}$, les flux sortant sous forme vapeur du condenseur $n_{vap}^{a,c}$, ainsi que $n_{bal}^{a,c} + n_{vap}^{a,c}$.

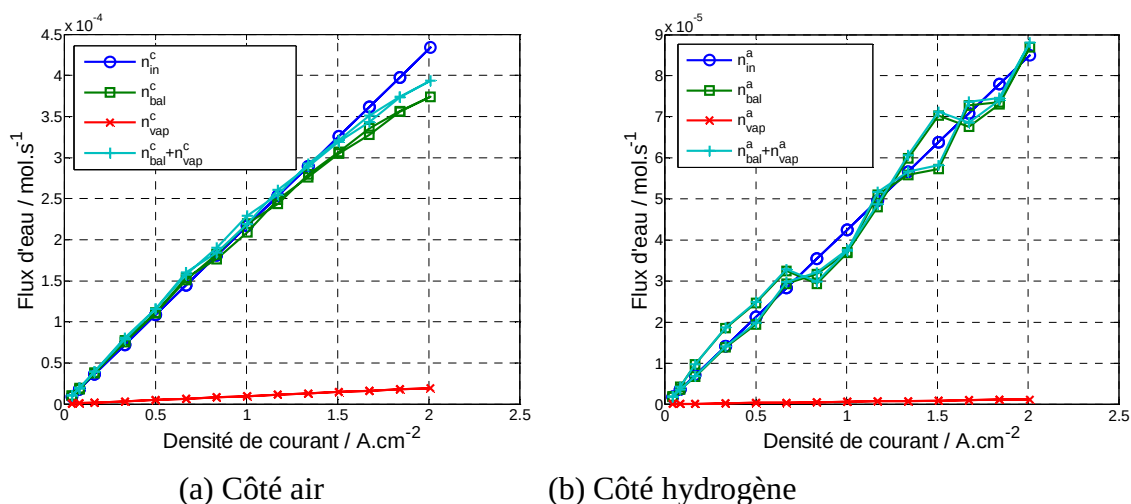


Figure 2.9 Etalonnage du banc expérimental (humidificateur + condenseur) pour la mesure des flux d'eau.

Côté air (figure 2.9a), on obtient un bon accord entre $(n_{bal}^c + n_{vap}^c)$ et n_{in}^c tant que la densité de courant est inférieure à 1.5 A.cm^{-2} . Au delà, le flux total d'eau en sortie de pile est inférieur au flux d'eau entrant donné par la relation (2.6) et la différence augmente quand la densité de courant augmente c'est-à-dire quand le débit d'air augmente. Pour les débits d'air les plus grands, c'est le dimensionnement de l'humidificateur qui est mis en défaut : le temps de passage d'une bulle d'air dans l'enceinte remplie d'eau est trop court pour garantir une saturation complète de l'air. Cependant, la majorité des résultats expérimentaux présentés dans ce travail ont été obtenues pour $j \leq 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$.

Côté hydrogène (figure 2.9b), on obtient un bon accord entre $(n_{bal}^a + n_{vap}^a)$ et n_{in}^a pour toutes les densités de courant. En effet, pour une même densité de courant, le débit d'hydrogène est plus faible que le débit d'air ($n_{in}^{H_2} = 0.196 n_{in}^{Air}$). De plus le coefficient de diffusion de l'eau dans l'hydrogène est cinq fois supérieur à celui de l'eau dans l'air ($D_{H_2O-H_2} = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et

$D_{H_2O-Air} = 3.4 \cdot 10^{-5} m^2.s^{-1}$, à $P = 1 atm$ et $T = 60^\circ C$ [Bir66]). On remarque que la précision sur la mesure du flux d'eau, coté hydrogène, est de l'ordre de $1.5 \cdot 10^{-5} mol.s^{-1}$.

Il a donc été choisi, par manque de précision à forts débits côté air, que la mesure des flux d'eau au sein de la pile repose sur le bilan côté anode. La correction avec n_{vap}^a , même faible, a été prise en compte.

II.2.3. Déroulement des mesures

Pour chaque expérience, une variation croissante de la densité de courant de 0 à $j_{max} = 1.5 A.cm^{-2}$, puis décroissance de j_{max} à 0 est imposée à la pile.

II.2.3.1. Le conditionnement de l'AME

Tout d'abord un conditionnement de l'assemblage membrane électrode (AME) est réalisé sur une période d'environ 15h en suivant les préconisations du fabricant d'AME.

Dans un premier temps en circuit ouvert, une purge de 10 minutes est effectuée à l'azote humidifié coté anode et à l'air humidifié coté cathode, avec des débits équivalents à une cellule opérant à une densité de courant de $0.5 A.cm^{-2}$. Pendant ce temps, la pile est chauffée, à $60^\circ C$.

Puis, côté anode, l'azote est remplacé par de l'hydrogène et on observe une augmentation rapide de la tension en circuit ouvert qui se stabilise autour de 1 V. Une fois stabilisée, une densité de courant de $0.1 A.cm^{-2}$ est demandée à la pile pendant une minute et elle est augmentée par pas de $0.1 A.cm^{-2}$ toutes les minutes jusqu'à $0.5 A.cm^{-2}$. La densité de courant est ensuite maintenue pendant quinze heures à $0.5 A.cm^{-2}$ pour stabiliser les performances de l'AME.

II.2.3.2. Les performance de la pile : courbe de polarisation

Après conditionnement, les performances électriques de la cellule sont caractérisées par le tracé d'une courbe de polarisation. Cette courbe représente la variation de la tension de la cellule en fonction de l'intensité du courant qu'elle délivre. Pour chaque valeur de j , la tension aux bornes de la pile est donnée par la moyenne des 100 derniers points de mesure (acquis à

une fréquence de 1 Hz sur des durées identiques, 1800 à 6000s, à celles utilisées pour l'étalonnage).

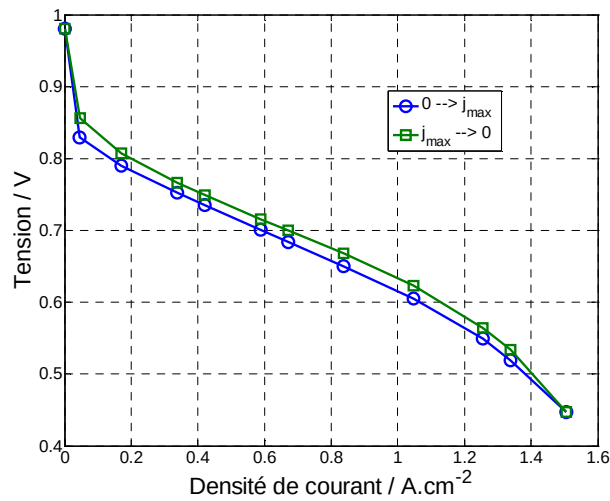


Figure 2.10 Courbe de polarisation obtenues en densité de courant croissante ($0 \rightarrow j_{\max}$) et décroissante ($j_{\max} \rightarrow 0$).

La figure 2.10 représente deux courbes de polarisation obtenues, l'une à intensité croissante, l'autre décroissante, dans le cas référent décrit paragraphe II.1.3.3. Les points de mesure présentés sont la valeur moyenne en temps de la tension et de la densité de courant. On remarque que la tension de la pile est plus faible pour une intensité croissante que pour une intensité décroissante. Cette différence peut être expliquée d'un point de vue électrochimique par la présence à haut potentiel d'oxyde de platine (PtO) qui ont une activité plus faible que le platine (Pt) pour la réduction de l'oxygène. Il est également possible que l'état d'hydratation de la membrane et celui de l'électrode soit différent en montée et en descente. Toutefois, l'écart de tension maximal mesuré entre les deux courbes de polarisation est de 20mV, correspondant à une erreur de 3% pour une tension de 0.6V. Cet écart étant faible, il a été choisi d'exploiter les mesures moyennes des grandeurs mesurées en densité de courant ascendante et descendante

II.2.3.3. Mesure des flux d'eau pour trois configurations thermiques successives

Pour obtenir l'influence de la différence de température entre les plaques d'alimentation sur le transport de l'eau, les mesures de flux d'eau sont réalisées pour trois configurations thermiques successives. Tout d'abord, les températures des plaques sont identiques, $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$ et la densité de courant varie de 0 à $j_{\max}$ puis de $j_{\max}$ à 0, opération durant environ douze d'heures. Ensuite, la température de la plaque côté cathode T_c , est augmentée progressivement

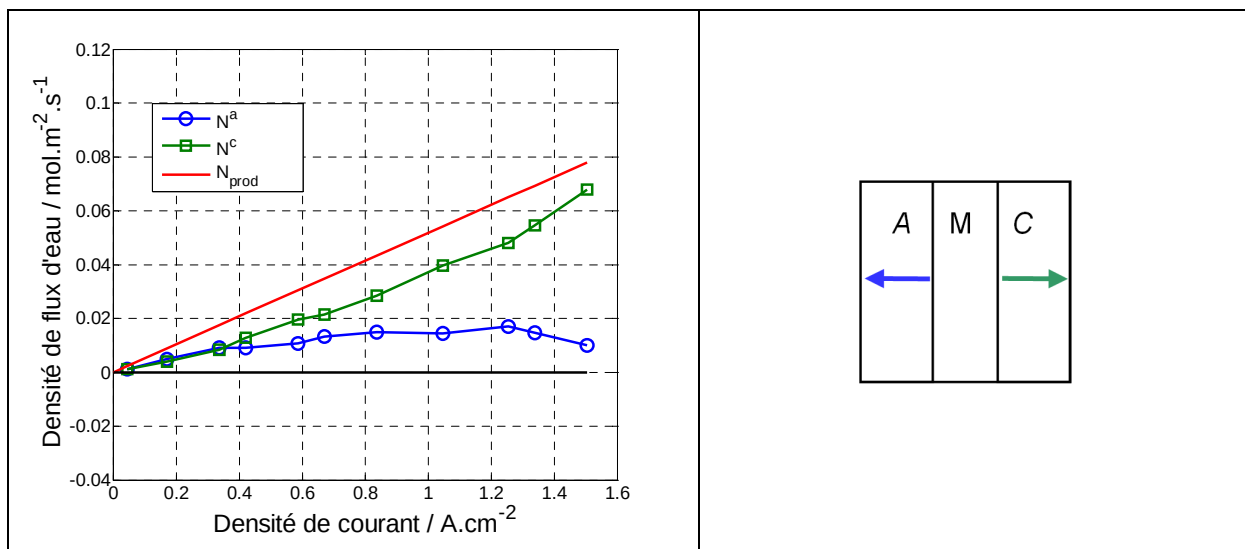
tandis, qu'à l'anode, T_a est diminué pour obtenir une différence $T_c - T_a = 5^\circ\text{C}$ avec une température moyenne $(T_a + T_c)/2$ maintenue à 60°C . Après avoir fait varier la densité de courant, la procédure inverse est suivie pour obtenir une différence de température $T_a - T_c = 5^\circ\text{C}$ et la variation en densité de courant est répétée.

II.3. Mesure des flux d'eau pour le cas référent

Les mesures de flux d'eau ont été réalisées pour l'assemblage de pile référent dans les trois configurations thermiques ($T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$, $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$ et $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$). Les résultats sont exprimés en termes de densité de flux d'eau à travers la couche de diffusion à l'anode, noté N^a , en fonction de la densité de courant. N^{Prod} et N^c sont également tracés pour comparaison. Tous les résultats présentés suivent le principe et le déroulement décrit dans la partie II.2. Les points de mesure sont la valeur moyenne des flux d'eau mesurés en densité de courant ascendante et descendante.

II.3.1. Influence de la différence de température des plaques d'alimentation en gaz en fonction de la densité de courant

La figure 2.11 présente la variation de N^a et N^c en fonction de la densité de courant j pour les trois configurations thermiques. Par convention, des densités de flux d'eau N^a et N^c positives correspondent à des flux dirigés de l'électrode (anode ou cathode) vers le canal.



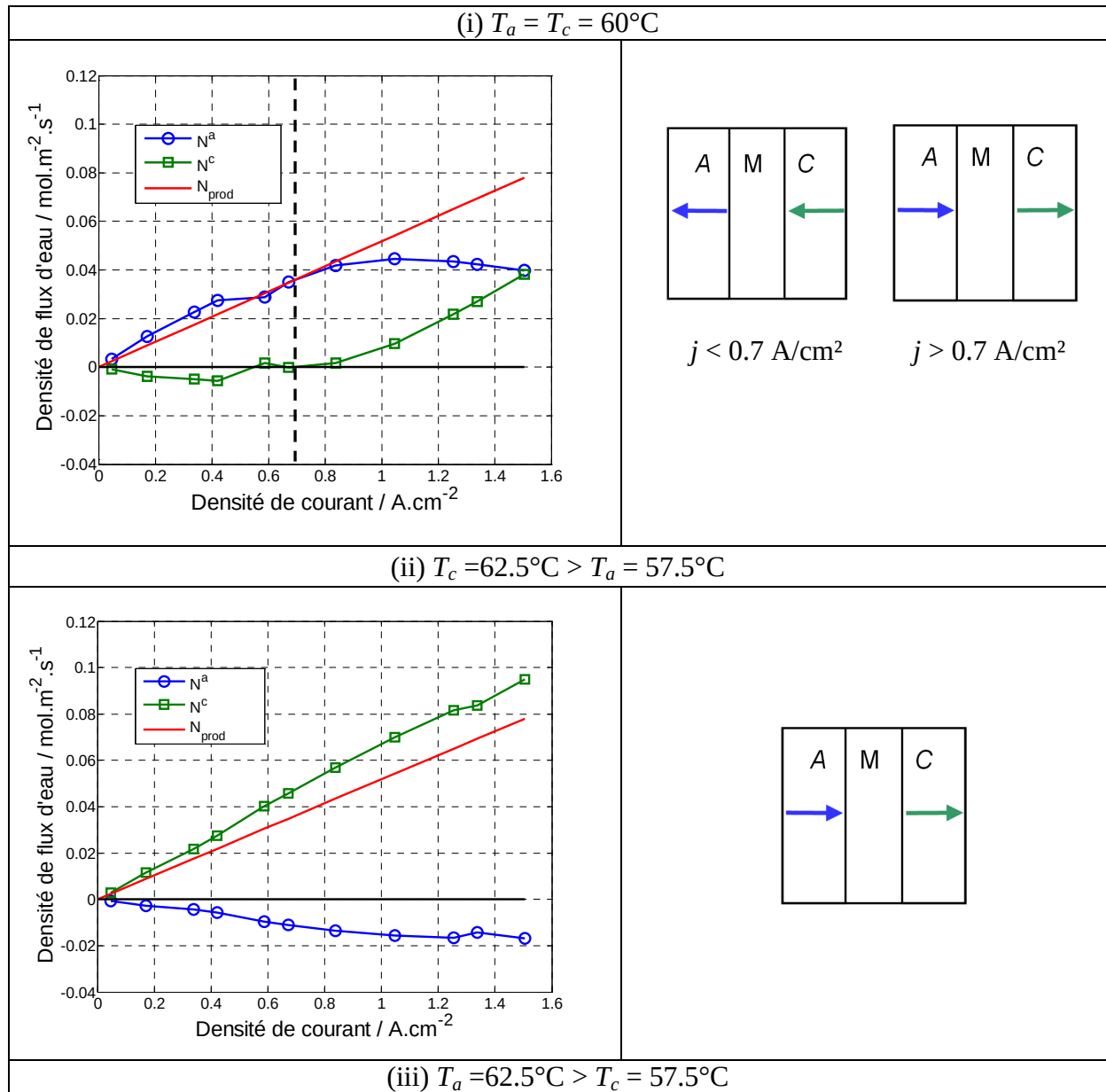


Figure 2.11 Densité de flux d'eau à travers les couches de diffusions en fonction de la densité de courant

Lorsque $T_a = T_c$ (figure 2.11i), les flux d'eau N^a et N^c sont positifs sur toute la gamme de densité de courant. N^a augmente de 0 à $0.02 \text{ mol.m}^2.\text{s}^{-1}$ jusqu'à $j = 1.2 \text{ A.cm}^{-2}$, c'est-à-dire que de plus en plus d'eau sort côté hydrogène. Au-delà, N^a diminue jusqu'à $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$. Dans l'ensemble, 50 à 75% de l'eau produite sort de la pile par les canaux de la cathode.

Les figure 2.11ii et figure 2.11iii révèlent l'influence de la température des plaques sur le transport de l'eau. Lorsque $T_c > T_a$ (figure 2.11ii), le flux d'eau N^a est toujours positif et environ deux fois plus important que dans le cas (i). Pour les densités de courant inférieure à 0.7 A.cm^{-2} , le flux N^c est négatif. Cela correspond à un flux d'eau à travers la couche de

diffusion côté cathode, dirigé du canal vers l'électrode, et par conséquent, un flux supérieur à l'eau produite traverse la membrane et sort côté hydrogène ($N^a > N_{\text{prod}}$).

Lorsque $T_a > T_c$ (figure 2.11iii), N^a est toujours négatif, dirigé du canal vers l'électrode. On observe donc que toute l'eau produite par la réaction électrochimique et une partie de l'eau d'humidification de l'hydrogène sort côté cathode, côté le plus froid.

Ces résultats expérimentaux montrent de façon claire le fort impact de la température sur le transport de l'eau en cœur de pile. L'eau se dirige préférentiellement du côté chaud, là où la pression de vapeur saturante est la plus élevée, vers le côté froid, là où elle est plus basse. Fu et al. [Fu11] observent le même résultat en utilisant la visualisation par radiographie aux neutrons. Cette technique permet, par comparaison de l'image obtenue à une image de référence en condition sèche, de mesurer la quantité d'eau au sein de l'assemblage d'une pile à combustible. En imposant une différence de température des plaques d'alimentation, ils observent un transport de l'eau allant du chaud vers le froid pour une pile suffisamment humidifiée.

Ayant observé l'influence de la différence de température des plaques d'alimentation sur le transport de l'eau, la question de son impact sur les performances de la pile se pose.

La figure 2.12 représente les courbes de polarisation obtenues pour les trois configurations thermiques.

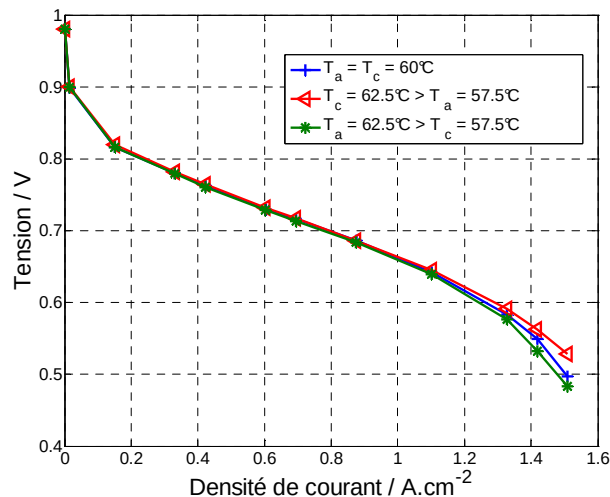


Figure 2.12 Courbes de polarisation pour les différentes configurations thermiques

En dépit de l'effet important de la température sur le transport de l'eau, il n'y a pas ici de différences évidentes entre les courbes de polarisation, excepté aux densités de courant $j > 1.2$ A.cm⁻² avec une amélioration des performances dans le cas $T_c > T_a$. C'est dans ce cas que le

flux d'eau qui traverse la couche de diffusion coté cathode est le plus petit : l'évacuation d'une fraction importante de la production coté hydrogène réduit la quantité d'eau qui pourrait se trouver sous forme liquide au niveau de l'électrode cathode et donc participe à favoriser la diffusion de l'oxygène. La faible influence de la différence de température des plaques d'alimentation sur les performances peut s'expliquer par le fait que les électrodes sont fortement chargées en platine. En effet une grande quantité de platine peut contribuer à limiter les pertes de performances liées aux problèmes de diffusion des gaz, car la surface réactionnelle est plus grande.

II.3.2. Influence de la température des plaques d'alimentation à $j = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$

L'étude de l'influence de la température moyenne et de la différence de température à une densité de courant fixée à $j = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$ a été réalisée pour le cas référent. Les flux d'hydrogène et d'air sont respectivement égaux à 0.12 L.min^{-1} et 0.6 L.min^{-1} .

II.3.2.1. Influence de la température moyenne

L'influence de la température moyenne de la pile sur le transport de l'eau a été étudiée dans la plage $60 - 68^\circ\text{C}$. Les températures des plaques d'alimentation sont égales ($T_a = T_c$) et elles augmentent simultanément de deux en deux degrés de 60 jusqu'à 68°C .

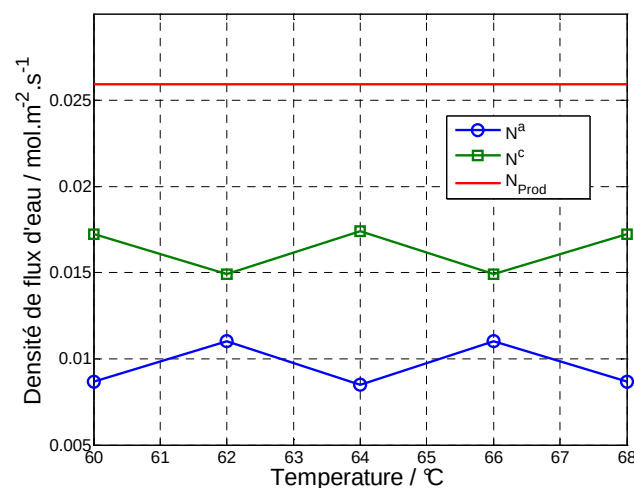


Figure 2.13 Variation des flux d'eau en fonction de la température moyenne à $j = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$

La figure 2.13 montre la mesure des flux N^a et N^c pour $j = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$. Comme précédemment (Figure 2.11i), à 60°C , nous trouvons que N^a et N^c sont positifs, dirigés de l'électrode vers le canal. Lorsqu'on augmente la température moyenne des plaques d'alimentation dans cette gamme de température, nous ne constatons aucune influence de celle-ci sur les flux d'eau, la fluctuation constatée étant dans la gamme d'incertitude de la mesure.

II.3.2.2. Influence de la différence de température

L'influence de la différence de température a également été étudiée à $j = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$. Dans un cas, la température de la plaque côté anode est fixée à $T_a = 60^\circ\text{C}$ tandis que la température côté cathode T_c augmente, de 60 à 68°C et inversement : T_c est fixée à 60°C et T_a varie de 60 à 68°C . Les différentes températures de fonctionnement sont résumées dans le tableau 2.1.

$T_c > T_a$		$T_a > T_c$	
$T_a / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_a / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$
60	60	60	60
60	62	62	60
60	64	64	60
60	66	66	60
60	68	68	60

Tableau 2.1. Température des plaques correspondant aux résultats de la figure 2.14 ($j = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$)

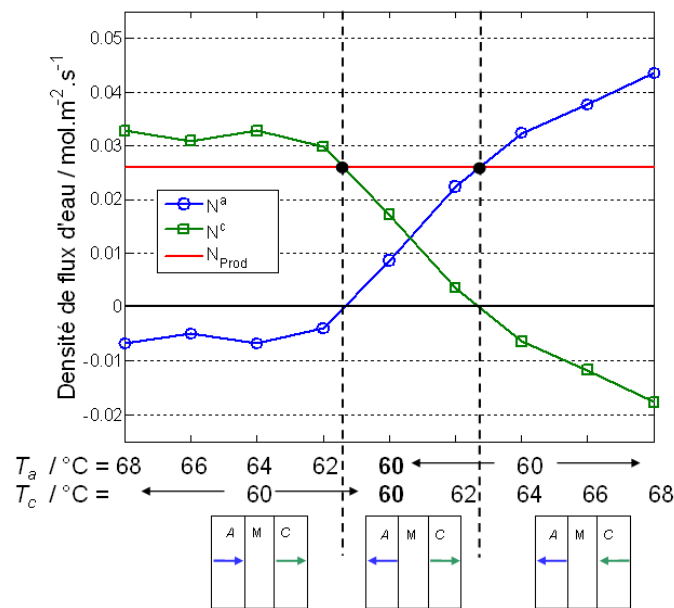


Figure 2.14 Variation des flux d'eau en fonction de la différence de température à $j = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$

La figure 2.14 présente l'influence de l'amplitude de la différence de température à $j = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$. Pour $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$, comme précédemment, N^a et N^c sont positifs. Lorsque la température de la plaque côté cathode augmente de 60 à 68°C, pour T_a fixée à 60°C, N^a reste positif et varie de 0.01 à 0.042 $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Plus l'écart de température est grand, plus la quantité d'eau qui sort côté froid est grande. On observe que pour $T_c - T_a = 2.5^\circ\text{C}$, $N^a = N^{\text{Prod}}$ et donc $N^c = 0$, c'est-à-dire que toute l'eau produite sort à l'anode. Ce résultat est similaire aux résultats de Zaffou et al. [Zaf06]. Au-delà d'une différence de température de 2.5°C, un flux d'eau supérieur à la production d'eau sort côté hydrogène.

Inversement, lorsqu'on maintient la température T_c à 60°C, et que l'on augmente la température T_a , N^a diminue et N^c augmente tant que $T_a - T_c \leq 2^\circ\text{C}$. Au-delà, on observe un plateau, N^a est négatif et proche de 0.01 $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur correspond au flux d'eau servant à l'humidification de l'hydrogène à 60°C pour une densité de courant de 0.5 A.cm^{-2} ; il n'est donc pas possible de faire passer davantage d'eau du canal vers l'électrode.

Dans le cas $T_a > T_c$, toute la production sort côté cathode, $N^c = N^{\text{Prod}}$ (resp. $N^a = 0$), pour une différence de température $T_a - T_c = 1.5^\circ\text{C}$. Cet écart de température plus petit que pour $T_c > T_a$ peut s'expliquer par le fait que l'eau n'a pas à traverser la membrane, laquelle constitue une résistance supplémentaire au transfert de l'eau.

II.4. Conclusion

L'influence de la différence de température des plaques d'alimentation en gaz sur le transport de l'eau au sein des couches diffusives a été clairement identifiée dans ce chapitre. Lorsque les températures des plaques sont égales à 60°C ($T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$), 50 à 75% de l'eau produite par la réaction électrochimique sort côté air, pour $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$, ce chiffre varie entre 0 et 50% contre 100% lorsque $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$. Cette forte influence du champ de température sur le transport de l'eau pose la question de l'origine des mécanismes de transport de l'eau.

Quatre mécanismes peuvent être considérés :

- (i) la thermo-osmose à travers la membrane,
- (ii) la thermodiffusion (ou l'effet Ludwig-Soret) à travers les couches de diffusion
- (iii) le transport d'eau liquide induit par un gradient de tension superficielle ou de pression

(iv) la diffusion de la vapeur selon la loi de Fick à travers les couches poreuses sous l'effet d'un gradient de concentration.

(i) La thermo-osmose correspond à l'occurrence d'un flux d'eau à travers la membrane en présence d'un gradient de température. La direction du flux dépend de la différence d'entropie entre l'eau au sein et en dehors de la membrane. Tasaka et al. [Tas90, Tas92] expliquent qu'une plus faible entropie au sein de la membrane vis-à-vis de l'extérieur, c'est-à-dire pour une membrane hydrophile, induit un flux d'eau dirigé du froid vers le chaud. Cet effet a été observé, pour une membrane en PFSA, par Kim et Mench [Kim09a] et Villaluenga et al. [Vil06], contredisant, ici, nos mesures. Bien qu'un effet thermo-osmotique peut avoir lieu dans la membrane, ce n'est probablement pas le mécanisme prédominant, à l'origine de nos mesures.

(ii) Lorsqu'un champ de température hétérogène est appliqué à un mélange homogène de deux gaz, on observe l'établissement progressif d'un champ de concentration d'un des deux constituants. Ce phénomène attribué à l'existence du champ de température est appelé thermodiffusion (ou effet Ludwig-Soret) [Bir66, Jos60, Cos11]. L'ordre de grandeur de la diffusion est estimé à l'aide du coefficient Soret : S_T , défini comme le rapport du coefficient de thermodiffusion D_T et du coefficient de diffusion « fickien » D : $S_T = D_T / D$. Selon Costesèque et al. [Cos11] S_T n'excède pas $10^{-2} K^{-1}$, ce qui permet de considérer que les flux par thermodiffusion sont négligeables vis-à-vis de la diffusion selon la loi de Fick.

(iii) Dans un milieu poreux, au sein duquel il y a coexistence d'une phase liquide et d'une phase gazeuse, un gradient de tension superficielle peut apparaître. Ce gradient induit un écoulement d'eau liquide dirigé, dans un milieu hydrophile, du chaud vers le froid ; la tension superficielle diminuant avec la température. Au regard des résultats, cela statuerait que les couches poreuses sont hydrophiles ce qui, par leur traitement au PTFE, n'est pas le cas.

(iv) Enfin, l'explication la plus probable de la dépendance des flux d'eau avec la température est liée à la différence de concentration en vapeur d'eau entre les électrodes et les canaux. Cette différence de concentration provient d'une différence significative de température qui induit une différence de pression de vapeur saturante. Pour vérifier cela, des mesures complémentaires de flux de chaleur et de température à l'électrode ont été réalisées (chapitre III). Un modèle de transport d'eau sous forme vapeur dans les couches de diffusion

a été développé chapitre V. Il met en lumière un mécanisme d'évaporation de l'eau à l'électrode, source de chaleur, (chaleur de réaction, surtension) et de condensation dans les canaux (notamment sous les dents).

Chapitre 3 Transfert de chaleur au sein d'une PEMFC : mesures complémentaires de flux de chaleur et des températures des électrodes

III.1. Mesures de la température aux interfaces MPL-électrodes	44
III.1.1. Mesure de température par fil de platine : mise en place et connexions aux appareils de mesure.....	46
III.1.2. Etalonnage des fils	49
III.1.3. Température moyenne des électrodes	52
III.1.4. Mesure de la température aux électrodes dans le cas référent	56
III.2. Mesures des flux de chaleur.....	61
III.2.1. Fonctionnement des fluxmètres	61
III.2.2. Etalonnage des fluxmètres et évaluation des pertes vers l'extérieur.....	64
III.2.3. Calcul des flux de chaleur échangés entre l'AME et les plaques.....	67
III.2.4. Résultats de la mesure des flux de chaleur pour le cas référent	78
III.2.5. Mécanismes du transfert de chaleur au sein de la pile	80
III.2.6. Estimation <i>in-situ</i> de la conductivité thermique au sein des couches poreuses	84
III.2.7. Flux de chaleur par conduction dans les couches poreuses pour le cas référent.....	85
III.2.8. Mesure de la température à l'électrode avec les fluxmètres	87
III.3. Synthèse des résultats sur les températures, flux de chaleur et flux d'eau.....	89
III.4. Conclusion.....	93
A3.1. Détails des enthalpies standards de formation utilisées pour le bilan enthalpique	94

Ce chapitre introduit les mesures thermiques effectuées au sein d'une pile à combustible. Les mesures locales de la température aux électrodes sont obtenues à l'aide de fils de platine déposés à l'interface MPL/électrode. Une présentation de l'étalonnage réalisé et des précautions de la mise en place des fils est exposée. Une élévation de la température des électrodes avec l'augmentation de la densité de courant est observée signe d'un comportement thermique fortement non uniforme de la pile. Dans le même temps, des mesures de flux de chaleur par des fluxmètres collés sur les plaques d'alimentation ont été obtenues. Un bilan rigoureux des échanges de chaleur au sein de la pile permet d'extraire les flux de chaleur traversant les couches poreuses. La mesure simultanée des flux de chaleur, de la température

des électrodes et des flux d'eau permet de conclure que l'évacuation de l'eau de l'électrode vers le canal d'alimentation a lieu sous forme vapeur. Un modèle simple décrivant les transferts thermiques dans la pile en est déduit et l'unique paramètre inconnu, la conductivité thermique effective des couches poreuses, est estimée *in-situ*. Une synthèse de tous les résultats est présentée en fin de chapitre.

III.1. Mesures de la température aux interfaces MPL-électrodes

Dans la littérature, plusieurs techniques ont été utilisées pour mesurer expérimentalement la température au sein d'une pile à combustible. Vie and Kjelstrup [Vie04] sont les premiers à mesurer une température locale proche des électrodes en utilisant des thermocouples de 120 μm de diamètre. En mesurant la température à l'interface membrane/électrode et à l'interface canal/GDL, ils en déduisent la conductivité thermique effective de la membrane et de l'ensemble électrode+GDL.

D'autres équipes ont également utilisé des thermocouples pour mesurer la température des électrodes [Lee09, Zha10, Zha11]. Lee et al. [Lee09] mesurent le profil de température à travers une pile échangeuse de protons en insérant des thermocouples (diamètre 150 μm) au centre de la couche poreuse composée de deux couches de GDL et sur l'assemblage membrane électrode. Ils constatent qu'en régime établi, la cathode a la température la plus élevée due à une surtension d'activation, donc une source de chaleur, plus importante. En régime transitoire, ils observent une température de cathode maximale lors du démarrage de la pile tandis qu'à l'arrêt, une température minimale est mesurée à cette même cathode. Ils expliquent que cette diminution de température est due à l'évaporation de l'eau à l'électrode.

Zhang et al. [Zha10, Zha11] utilisent des thermocouples de diamètre 100 μm qu'ils placent à la cathode pour mesurer la différence de température entre l'entrée et la sortie d'air. En utilisant différents débits de gaz, ils observent une corrélation entre la mesure locale de température et de la densité de courant. Une différence maximale de 5°C est mesurée entre l'électrode et la plaque d'alimentation coté cathode pour une densité de courant de 1 A.cm^{-2} . En effectuant des coupures d'hydrogène, et constatant l'impact de celle-ci sur la mesure locale de température, ils concluent que cette mesure peut être un moyen d'exploration de la dynamique locale des performances en pile à combustible.

Comme outil de diagnostic, Lin et al [Lin12] ont utilisés 25 thermocouples, couplés à une plaque de collecte du courant local, pour mesurer la température locale de la plaque

d'alimentation en air. Le but est de diagnostiquer les points chauds au sein de la pile. Ils trouvent que la température et le courant présentent des comportements dynamiques complexes. Une non-uniformité de la distribution de température sur les plaques d'alimentation non négligeable est mesurée. En effet des points chauds apparaissent au sine de la plaque pouvant atteindre une température supérieure de 5 à 10°C par rapport à la température de régulation.

La relation entre la mesure locale de température, la densité de courant et la visualisation de l'eau liquide a été observée par plusieurs équipes [Mar08, Wen08]. Maranzana et al. [Mar08] observent grâce à leur pile segmentée et transparente, une forte corrélation entre la densité de courant et le champ de température ainsi que leur dépendance avec la gestion de l'eau. La mesure de température se fait à l'aide de thermocouples insérés le long des canaux alimentés en air. Wen et al. [Wen08] montrent eux aussi, à l'aide de onze thermocouples implantés le long des canaux coté cathode, qu'il existe un lien entre le lieu d'apparition de l'eau liquide et les températures.

Mench et al. [Men03] ont essayé de mesurer la température de la membrane en fonction de la densité de courant et du débit des gaz réactifs. Ils observent une augmentation de la température de membrane de 15°C pour une densité de courant de 1 A.cm^{-2} en utilisant des thermocouples de $51 \mu\text{m}$ placés entre deux couches de Nafion® de $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'auteur attribue cette mesure de température élevée aux propriétés thermiques des matériaux utilisés dans cette expérience. Un autre essai effectué par l'équipe de Mench [He06] a consisté à utiliser un capteur thermique en film fin. Cette fois-ci, une élévation de la température de membrane de 1.5°C a été mesurée en temps réel pour une pile fonctionnant à 0.2V à une densité de courant de 0.19 A.cm^{-2} .

D'autres technologies sont utilisées pour la mesure de température dans les piles à combustible : David et al. [Dav09, Dav10] utilisent des fibres optiques à réseaux de Bragg, implantées dans des canaux en serpentin pour mesurer à la fois la température et l'humidité relative de l'air. Leur caractère non intrusif et leur faible coût fait de cette technologie un bon candidat pour la surveillance en temps réel multipoint dans les stacks de pile.

Lee et al [Lee10, Lee12] ont développé des micros capteurs multifonctionnels flexibles pour mesurer la température et la tension d'une pile à combustible introduite dans un microsystème électromécanique (MEMS). Une autre mesure innovante a été effectuée par Hinds et al. [Hin09] en incorporant 32 capteurs miniatures d'humidité et de température dans des plaques d'alimentation en graphite. Basu et al. [Bas06] utilisent une technique permettant des mesures multiples de la température et de l'humidité. Ils obtiennent des mesures *in-situ* de

la pression partielle de l'eau et de la température locale de l'air humidifié en utilisant la spectroscopie d'absorption à diode laser.

Enfin, Hakenjos [Hak04] et Wang [Wan06a] utilisent l'imagerie infrarouge pour visualiser le champ de température à la surface des couches poreuses. Les résultats indiquent que l'hypothèse d'une température uniforme n'est pas appropriée pour la modélisation des piles échangeuses de protons.

Afin d'obtenir des données expérimentales pouvant être utilisées dans les modèles numériques, ainsi que de compléter la compréhension des phénomènes de transfert de chaleur et d'eau, des mesures de température à l'électrode au sein d'une pile en fonctionnement ont été effectuées à l'aide de fils de platine au cours de ce travail, associées à des mesures de flux de chaleur et aux mesures des flux d'eau présentées au chapitre II.

III.1.1. Mesure de température par fil de platine : mise en place et connexions aux appareils de mesure

Dans cette étude, il a été choisi de mesurer la température dans le cœur de la pile à l'aide de fils de platine. En effet, il est possible d'obtenir des fils gainés dont le diamètre est environ quatre fois plus petit que les plus petits thermocouples isolés. De plus, la métrologie thermique par fils de platine permet de mesurer la température moyenne sur toute la longueur de chaque fil. Huit fils de platines isolés sont insérés entre les électrodes et la couche microporeuse et placés perpendiculairement à l'axe des canaux d'alimentation en gaz (figure 3.1 et figure 3.2). Les fils conducteurs ont un diamètre de $25\ \mu\text{m}$ et sont isolés par une épaisseur de $5\ \mu\text{m}$ en kapton. Le diamètre total des fils est donc de $35\ \mu\text{m}$, soit 2 à 3 fois plus grand que le diamètre moyen des fibres de carbone qui constituent les GDLs.

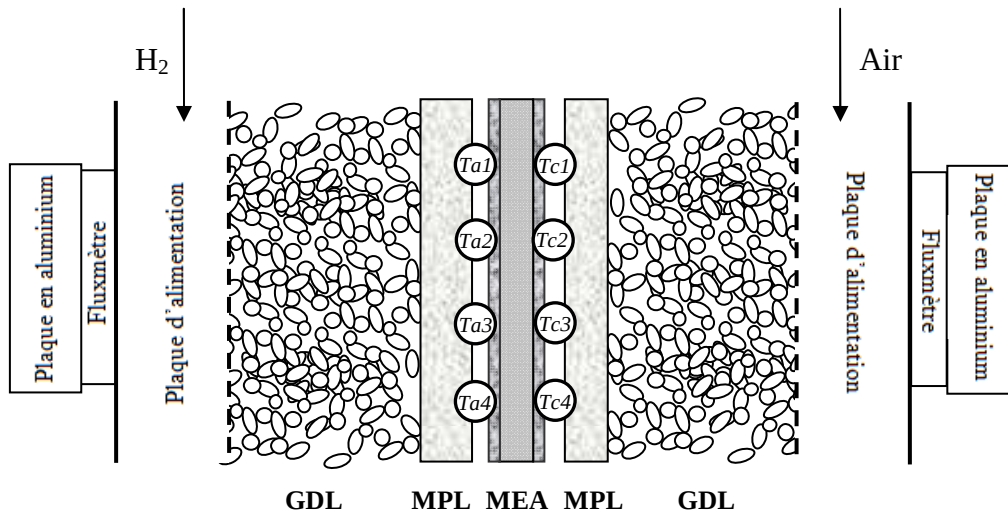


Figure 3.1 Emplacement des fils de platine à l'interface électrode/MPL. L'écoulement de gaz se fait du haut vers le bas

Quatre fils sont posés manuellement sur chaque couche poreuse d'une largeur de 5 cm (figure 3.2). Dans le sens de l'écoulement des gaz, les fils sont placés environ tous les centimètres pour une hauteur totale de GDL de 5 cm. La mesure de température est donc une température moyenne en largeur mais locale dans le sens de l'écoulement des gaz.

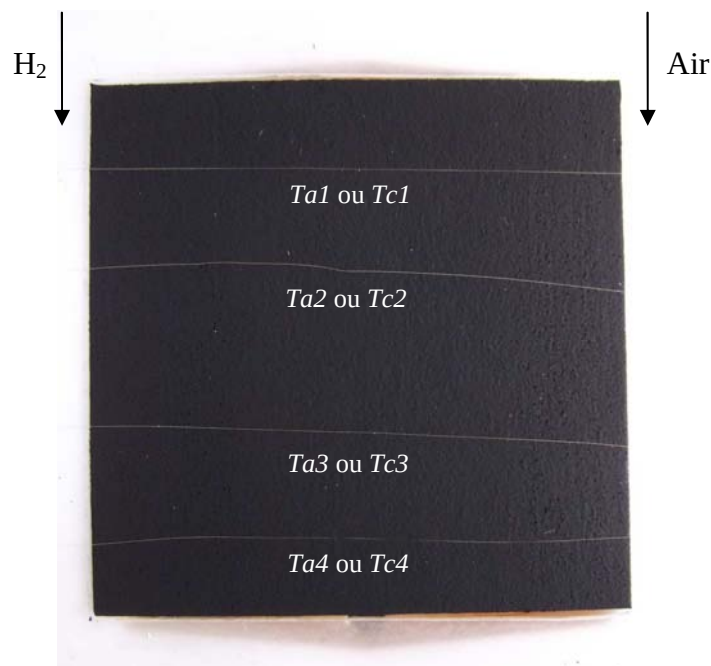


Figure 3.2 Photographie des fils déposés sur la GDL

Outre la mise en place des fils, leur connexion aux appareils de mesure est également une opération très délicate. La figure 3.3 est une vue en coupe (à l'échelle) de la mise en place des

fils de platine isolés entre l'AME et la MPL, et des différents matériaux utilisés permettant la mesure de température.

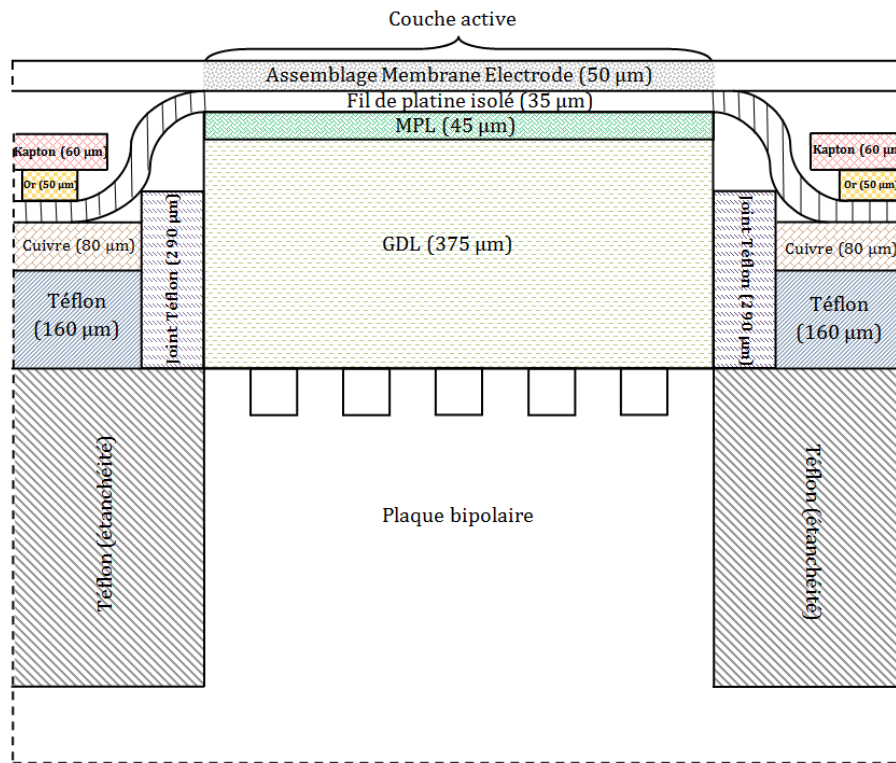


Figure 3.3 Mise en place des fils et des différentes couches permettant la mesure de température (Vue à l'échelle avant serrage)

Lorsque la couche poreuse testée a une épaisseur de $420\ \mu\text{m}$ avant écrasement, des joints en silicone de $290\ \mu\text{m}$ sont utilisés pour contrôler sa compression et celle de l'AME entre les plaques d'alimentation (cas de référence). Cette compression garantit l'étanchéité de la pile et un bon contact (électrique, fluide et thermique) entre les différents matériaux composant le cœur de pile. Le fil de platine est ensuite posé sur la couche microporeuse.

Sur la largeur de l'interface couche active/MPL ($5\ \text{cm}$), le fil est isolé électriquement par le kapton. Sur sa partie extérieure ($1.7\ \text{cm}$ de chaque côté de la couche active, zone hachurée), le fil est dénudé à l'aide d'une flamme.

La partie dénudée est alors mise en contact avec une piste cuivrée permettant la mesure de la tension du fil. Une connectique filaire est ensuite mise en place sur chaque piste et reliée au boîtier d'acquisition. Une couche d'or de $50\ \mu\text{m}$ est utilisée pour améliorer le contact électrique entre le fil dénudé et la piste cuivrée.

Afin d'isoler électriquement la couche d'or, le fil dénudé et la piste en cuivre, l'ensemble est pris en sandwich entre une couche de kapton d'épaisseur $60\ \mu\text{m}$ coté or et une couche de

PTFE d'épaisseur $160\ \mu\text{m}$ coté cuivre. Dans le cas de l'utilisation d'une couche poreuse d'épaisseur différente, seules l'épaisseur de joint et la dimension de l'isolant coté cuivre changent. Le principe de montage reste le même.

Une fragilité importante de l'assemblage se situe au niveau de la zone où le fil est dénudé. La différence d'épaisseur entre les couches utilisées induit, lors de la mise en compression, des contraintes mécaniques qui peuvent entraîner une rupture du fil. De même l'assemblage se faisant à température ambiante, le fil peut subir des contraintes thermiques lors de la mise en température de la pile. Pour avoir un ordre d'idée, les différents résultats obtenus dans ce travail ont demandé l'utilisation d'environ 30 m de fil de platine.

III.1.2. Etalonnage des fils

La mesure de température est basée sur la variation de la résistance électrique du platine en fonction de la température. En faisant circuler dans les fils un courant continu d'intensité constante égale à 25 mA, la mesure de la tension aux bornes du fil permet de déterminer la température. L'intensité choisie, 25 mA, est faible pour limiter l'effet d'auto-échauffement des fils par l'effet Joule. Le biais de mesure engendré par cet effet a été calculé, il est de l'ordre de 0.2°C , et il est pris en compte lors de la calibration.

Chaque fil placé dans la pile est étalonné individuellement. L'étalonnage consiste à faire varier la température des plaques d'alimentation (T_a pour la température de la plaque d'alimentation coté anode et T_c pour celle coté cathode) lorsque la pile ne produit pas de courant et à mesurer la tension aux bornes de chaque fil lorsque le régime permanent est atteint.

Le protocole de mesure est commun aux différents montages, les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus pour l'assemblage référent. Pour ce montage expérimental, 2 fils ($Ta1$ et $Tc1$) ont été rompus lors de la mise en compression et/ou de la mise en température de la pile. Dans la procédure d'étalonnage mise au point, les températures des plaques d'alimentations sont égales et varient simultanément entre 57°C et 63°C en fonction du temps (figure 3.4). Le passage à 2, 3 ou 4 reprises par la même température de pile permet de s'assurer de la reproductibilité des mesures.

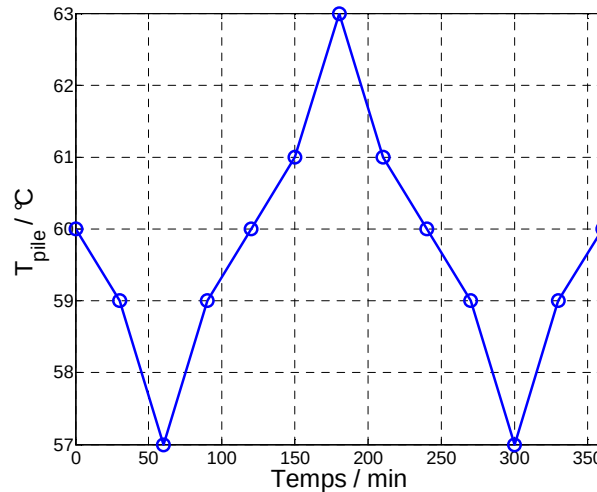


Figure 3.4 Variation de la température de la pile au cours de l'étalonnage des fils de platine

La consigne en température des plaques d'alimentation est modifiée toutes les 30 minutes, c'est le temps nécessaire pour stabiliser leur température et donc celle de la pile. La figure 3.5i donne un exemple de variation de la température des plaques en fonction du temps lors des changements de consigne. On observe une inertie du système de régulation de plusieurs minutes. La figure 3.5ii présente la variation de tension correspondante mesurée aux bornes des 6 fils de platine en fonction du temps pour les trois températures de consigne utilisées (figure 3.5i). La mesure de la tension des fils se fait à l'aide la carte d'acquisition présentée chapitre II. La fréquence d'échantillonnage est égale à 200 Hz et la fréquence d'acquisition est égale à 1 Hz . On peut noter, figure 3.5ii, un faible bruit de mesure de $5 \cdot 10^{-4}$ V. Quand la pile est en fonctionnement à courant imposé, le bruit de mesure est identique.

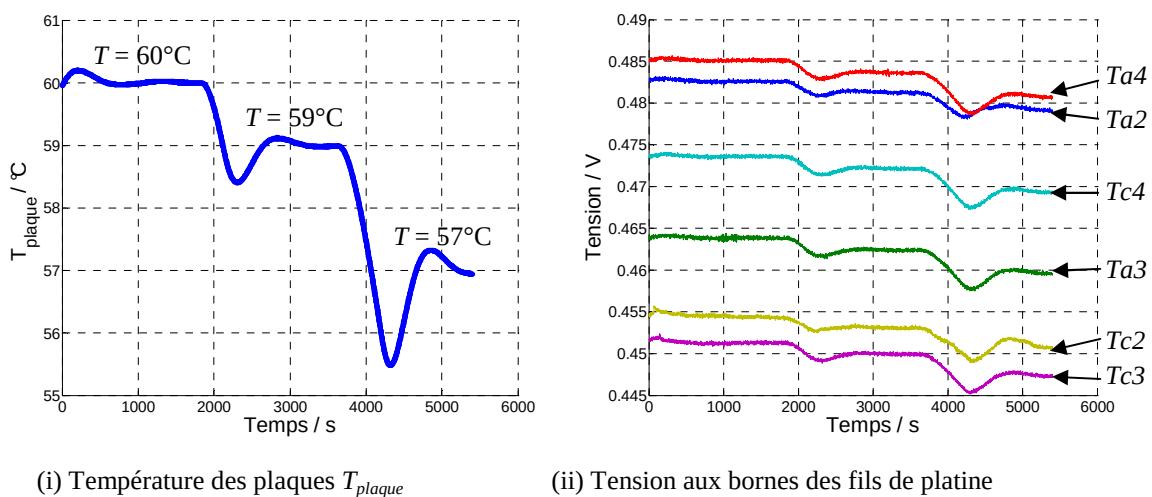


Figure 3.5 Mesure de la température des plaques d'alimentation et de la tension aux bornes des fils de platine en fonction du temps sur les 3 premiers points de l'étalonnage

Pour construire la courbe d'étalonnage, la tension moyenne des 100 derniers points mesurés, avant le passage à une nouvelle température de plaque, est calculée.

La figure 3.6 montre la variation de la tension des 6 fils de platine en fonction de la température des plaques d'alimentation.

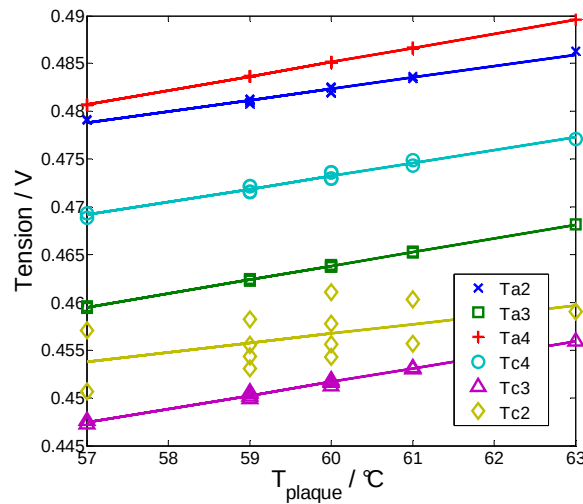


Figure 3.6 Mesure de la tension des fils de platines au cours de l'étalonnage.

Comme on pouvait s'y attendre, sur la gamme de température explorée, on observe que la tension mesurée aux bornes de chaque fil varie linéairement avec la température. De plus, on peut remarquer une bonne reproductibilité de la mesure pour 5 fils (Ta2, Ta3, Ta4, Tc3 et Tc4). La mesure de tension aux bornes du fil Tc2 n'étant pas reproductible, elle ne sera pas prise en compte dans la suite.

L'étalonnage présenté sur la figure 3.6 permet donc pour chaque fil d'associer une température à la tension mesurée. Cependant, les pentes des courbes d'étalonnage restent faibles, comprises entre $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ V}/^\circ\text{C}$ et $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ V}/^\circ\text{C}$ et cela donnera lieu à une erreur de mesure de la température de l'ordre de 0.3 à 0.4 $^\circ\text{C}$.

L'étalonnage des fils est effectué pour chaque nouveau montage expérimental. En effet, les fils étant posés manuellement, cela induit une légère différence de longueur et de positionnement. De plus, du fait de leur grande fragilité, il est impossible d'obtenir le même nombre de fils viables.

La figure 3.7 présente la mesure de la température, moyennée pour tous les fils à l'anode (Te_a) et à la cathode (Te_c), réalisée pour trois densités de courant 0.04, 0.7 et 1.1 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en fonction du temps. On observe une augmentation de la température moyenne des électrodes due à l'augmentation de la chaleur de réaction et des irréversibilités (surtensions aux électrodes et pertes ohmiques) avec le courant. Une température plus élevée sur les 400

premiers points pour $j = 0.7$ et 1.1 A.cm^{-2} est mesurée. Ce transitoire correspond à la variation de la température des plaques d'alimentation due à l'inertie du système de régulation. Un bruit de mesure de 0.3°C sur les températures moyennes est observé.

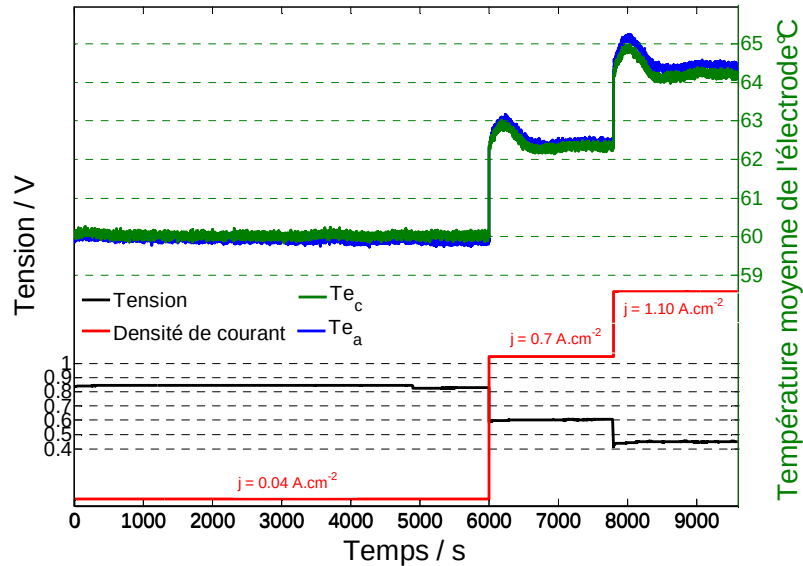


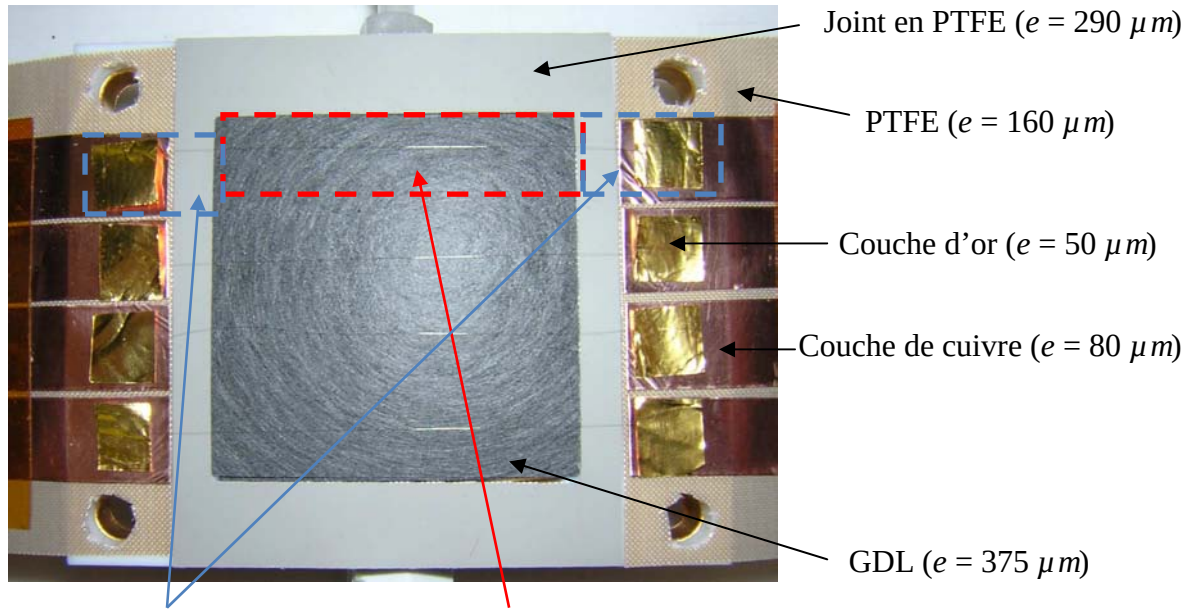
Figure 3.7 Variation de la température en fonction du temps pour trois densités de courant

III.1.3. Température moyenne des électrodes

La température déduite de la courbe d'étalonnage est la température moyenne du fil de platine sur toute sa longueur. Les connexions électriques des fils se faisant à l'extérieur de la couche active, il convient donc de prendre en compte la température du fil hors de la pile pour en déduire la température moyenne du fil situé dans la pile. Par ailleurs, le diamètre du fil n'étant pas négligeable devant la taille des particules qui composent la MPL et les électrodes, il est intéressant de savoir si les fils de platine sont intrusifs vis-à-vis des mesures de flux d'eau et des performances électriques de la pile.

III.1.3.1. Prise en compte de la longueur du fil hors couche active

Une photographie de la mise en place des fils est présentée figure 3.8. Les légendes font référence à la figure 3.3.



Fil dénudé hors zone active ($l = 2 \times 1.7 \text{ cm}$) Fil isolé en contact avec la zone active ($l = 5 \text{ cm}$)

Figure 3.8 Photographie et légende de la mise en place des fils : e = épaisseur et l = longueur sur une GDL sans MPL

Les fils de platine, posés manuellement, ont une longueur totale de $8.4 \text{ cm} \pm 0.5 \text{ cm}$. La partie isolée est en contact avec la zone active sur une longueur $L_{int} = 5 \text{ cm}$. La partie dénudée (pour permettre le contact électrique avec le dispositif de mesure) a une longueur $L_{ext} = 2 \times 1.7 \text{ cm}$ (figure 3.9). Elle est prise en sandwich entre les deux plaques d'alimentation et on supposera que sa température est égale à la température moyenne des deux plaques, soit 60°C pour l'ensemble des essais et les différentes configurations thermiques (présentée au chapitre II).

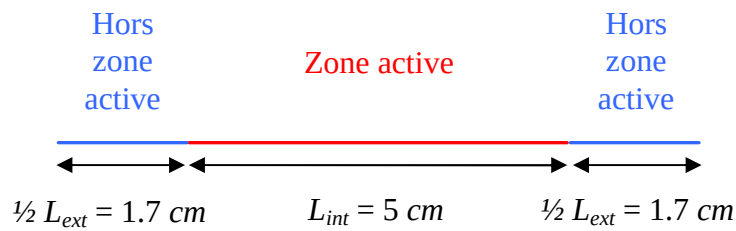


Figure 3.9 Schéma de la zone active (5 cm) et de la zone hors pile (2 x 1.7 cm) à une température de 60°C

Sur une plage de températures telle que celle explorée expérimentalement, la résistivité ρ du fil de platine, exprimée en $\Omega.m$, varie linéairement avec la température, soit :

$$\rho_{fil} = a T_{fil} + b \quad (3.1)$$

Lorsque la température du fil n'est pas uniforme sur toute sa longueur L ($L = L_{int} + L_{ext}$), la résistance mesurée est égale à la somme des résistances locales, soit :

$$R_{fil} = R_{int} + R_{ext} \quad (3.2)$$

La résistance R_{fil} (Ω) du fil de platine de longueur L (m), de section droite S_{fil} (m^2) et de résistivité ρ_{fil} , est donnée par :

$$R_{fil} = \rho_{fil} \frac{L}{S_{fil}} \quad (3.3)$$

D'après (3.2), on obtient :

$$\rho_{fil} \frac{L}{S_{fil}} = \rho_{int} \frac{L_{int}}{S_{fil}} + \rho_{ext} \frac{L_{ext}}{S_{fil}} \quad (3.4)$$

avec $\rho_{int} = aT_{int} + b \quad (3.5)$

et $\rho_{ext} = aT_{ext} + b \quad (3.6)$

où $T_{ext} = 60^\circ\text{C}$ et T_{int} est la température à mesurer, égale à T_e .

En remplaçant (3.5 et 3.6) dans (3.4), il vient :

$$T_{fil} = \frac{L_{ext}T_{ext} + L_{int}T_e}{L} \quad (3.7)$$

La température des électrodes est donc donnée par :

$$T_e = \frac{LT_{fil} - L_{ext}T_{ext}}{L_{int}} \quad (3.8)$$

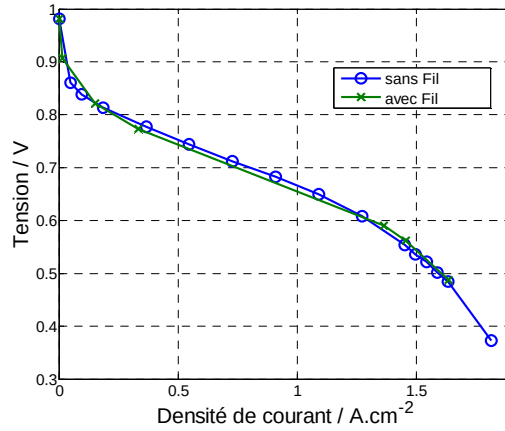
où T_{fil} est la température déduite de la courbe d'étalonnage.

III.1.3.2. Caractère intrusif des fils de platine

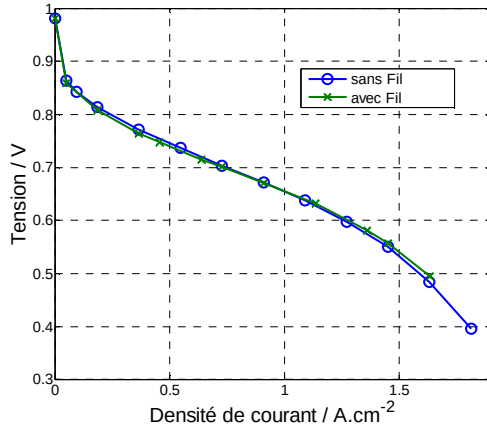
Le choix de la mesure de température par fils de platine implique d'en vérifier le caractère intrusif ou non. En effet, les fils sont posés à l'interface MPL/électrode et peuvent modifier les comportements électrochimiques (les fils cachent une partie de la zone active), fluïdique (de l'eau peut s'accumuler autour du fil) et thermique (effet joule et conduction de la chaleur dans le fil, sachant que l'isolation en kapton de $5 \mu\text{m}$ du fil n'amène qu'une différence, que l'on évalue, à 0.2°C maximum, entre l'extérieur de la couche de kapton et le fil de platine intérieur) de la pile. Des courbes de polarisation et des mesures de flux d'eau ont donc été réalisées avec fil et comparées à celles obtenues dans le chapitre II (sans fil) pour le même protocole de mesure et pour le même assemblage référent.

La figure 3.10 montre une comparaison des courbes de polarisation obtenues avec et sans fils de platine aux électrodes pour les trois configurations thermiques. On observe très peu de

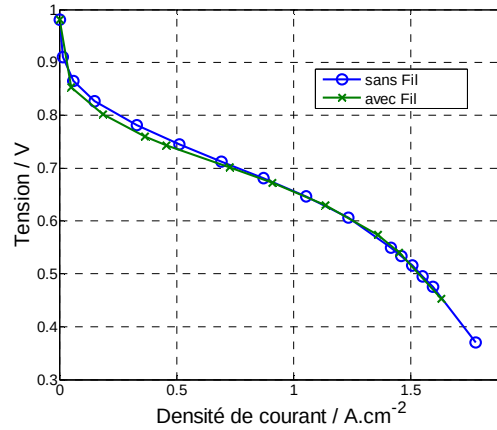
différences entre les mesures effectuées sans fil et avec fils. Les fils de platine n'ont donc pas d'influence sur les performances électriques de la pile.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 3.10 Courbes de polarisation mesurées avec et sans fils de platine pour 3 configurations thermiques

Il s'agit maintenant de regarder l'influence de la présence des fils sur le transport d'eau. Les densités de flux d'eau traversant les couches poreuses, N^a coté anode et N^c coté cathode sont mesurées à l'aide d'un bilan matière entre l'entrée et la sortie de la pile (présenté chapitre II). La figure 3.11 montre que l'insertion de fils de platine au niveau des électrodes ne perturbe pratiquement pas le transport d'eau.

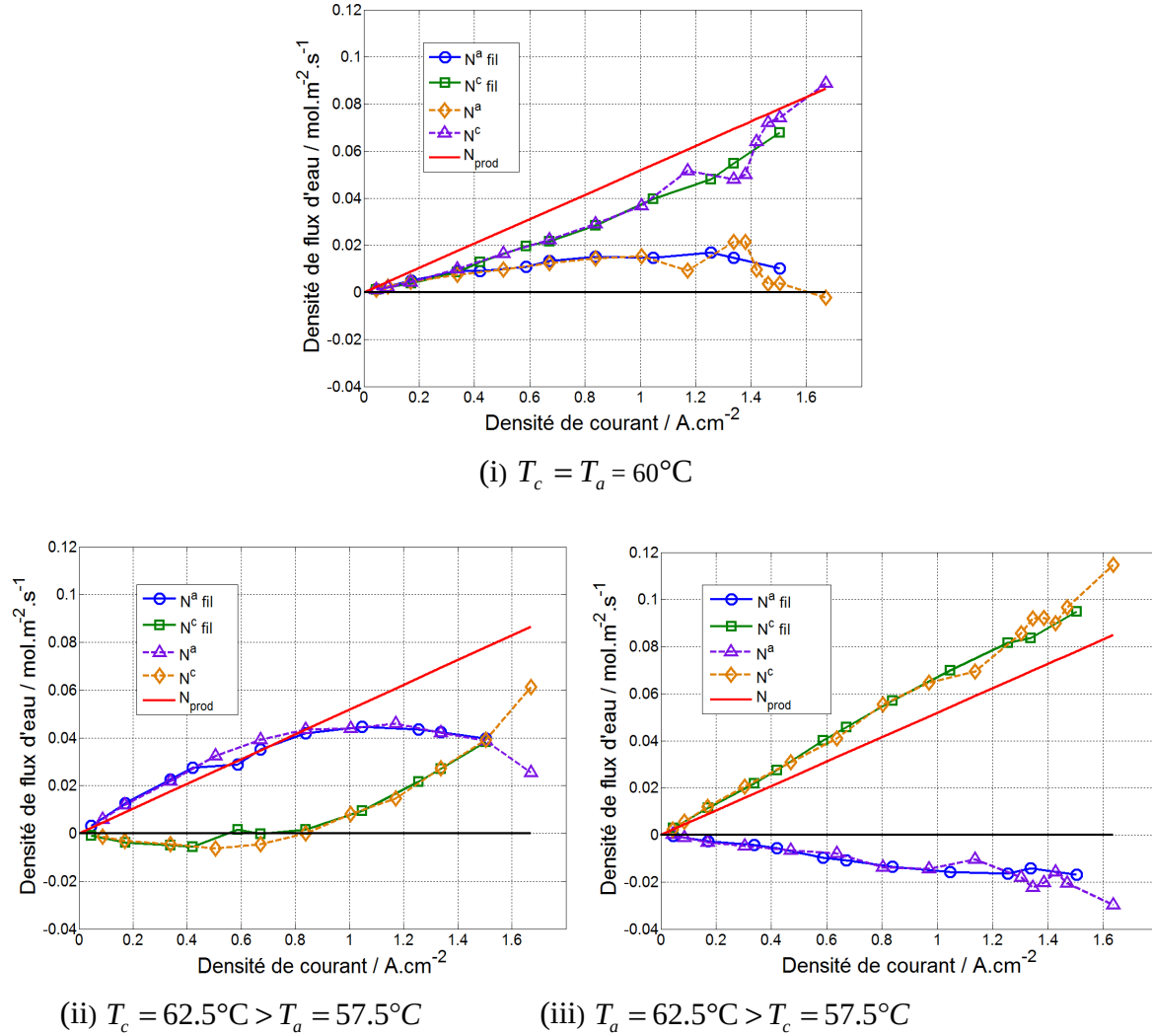


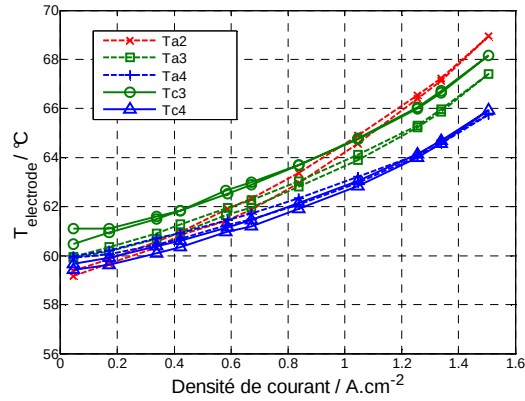
Figure 3.11 Flux d'eau traversant la GDL coté anode et cathode en présence de fil de platine pour trois configurations thermiques en fonction de la densité de courant

Le caractère non intrusif des fils de platine est donc vérifié ; ils ne modifient quasiment pas le comportement électrochimique et fluide de la pile.

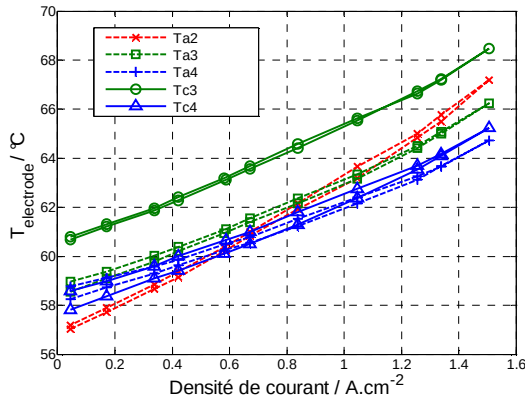
III.1.4. Mesure de la température aux électrodes dans le cas référent

La variation de la température des électrodes en fonction du courant est présentée sur la figure 3.12 pour 5 fils de platine, $Ta2$, $Ta3$, $Ta4$, $Tc3$ et $Tc4$ (dont la position est donnée sur la figure 3.1) pour les trois configurations thermiques étudiées (cf. chapitre II). Comme lors de l'étalonnage, les températures présentées ci-dessous sont les valeurs moyennes calculées sur les 100 dernières secondes d'acquisition pour chaque densité de courant maintenue constante pendant 6000 s pour $j = 0.04 \text{ A.cm}^{-2}$, 2000 s pour $j = 0.16 \text{ A.cm}^{-2}$ et 1800 s pour les autres

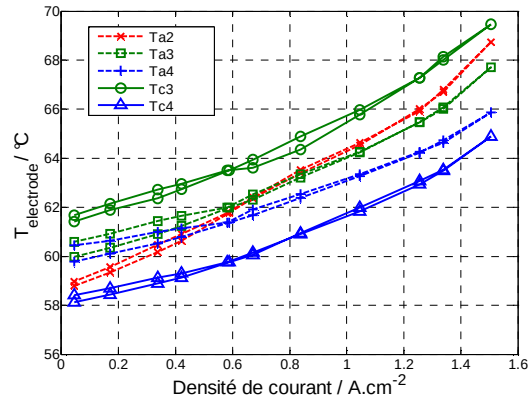
densités de courant. Dans chaque cas, la mesure est faite en augmentant puis en diminuant l'intensité afin de juger leur reproductibilité.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 3.12 Mesures locales de température à l'électrode en fonction de la densité de courant

On observe, pour les 3 configurations thermiques, une bonne reproductibilité des mesures en fonction du courant. En effet les valeurs obtenues lors de l'augmentation puis de la diminution de l'intensité sont très proches. La variation de température en fonction de la densité de courant n'est pas linéaire et semble s'approcher d'une variation du type $T = a + b j + c j^2$.

Elle est comparable à celle observée par Vie et Kjelstrup [Vie04]. Cette augmentation de la température en fonction de la densité de courant s'explique par l'augmentation de la source de chaleur située au sein de l'AME. Cette source de chaleur provient des réactions électrochimiques [Eik06], des irréversibilités dues aux surtensions d'activation, de la sorption/désorption de l'eau aux interfaces de la membrane et de l'effet joule [Ram09].

Pour la plus petite densité de courant testée ($j = 0.04 \text{ A.cm}^{-2}$), et lorsque $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$ (figure 3.12i), les températures mesurées ne sont pas strictement égales 60°C : une variation

de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ est observée. Pour $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$ un écart de température de 6 à 8.5°C entre la température des électrodes et la température des plaques d'alimentation est mesuré, dépendant de la position du fil. Un résultat similaire a été trouvé par Weber et Hickner [Web08]. Ils ont observé une augmentation de la température à l'électrode de 6°C à 1.25 A.cm^{-2} pour une épaisseur de la membrane et des couches poreuses équivalentes à celles des matériaux utilisés dans ce travail.

Lorsque $T_c > T_a$ (figure 3.12ii), on observe la même évolution de température en fonction de la densité de courant que dans le cas précédent. Toutefois par rapport au cas $T_a = T_c$, une diminution de l'ordre de 1°C est constatée sur toute la gamme de densité de courant, pour les températures $Ta2$, $Ta3$, $Ta4$ et $Tc4$. La variation de $Tc3$ est quasiment identique à celle observée dans le cas $T_a = T_c$ mais sa valeur est plus grande d'environ 1°C par rapport aux autres températures mesurées même à très faible densité de courant et ceci ne trouve pas de justification satisfaisante. Si la conductivité thermique des couches poreuses est identique à l'anode et à la cathode, les températures mesurées à très faible intensité ($j = 0.04 \text{ A.cm}^{-2}$) doivent être proches de 60°C puisque les sources internes sont très faibles. Or les températures mesurées sont réparties autour de 59°C (sauf $Tc3$ qui est proche de 60°C).

Lorsque $T_a > T_c$ (figure 3.12iii), les mêmes évolutions que pour les cas précédent sont constatées. Les tendances des courbes sont conservées.

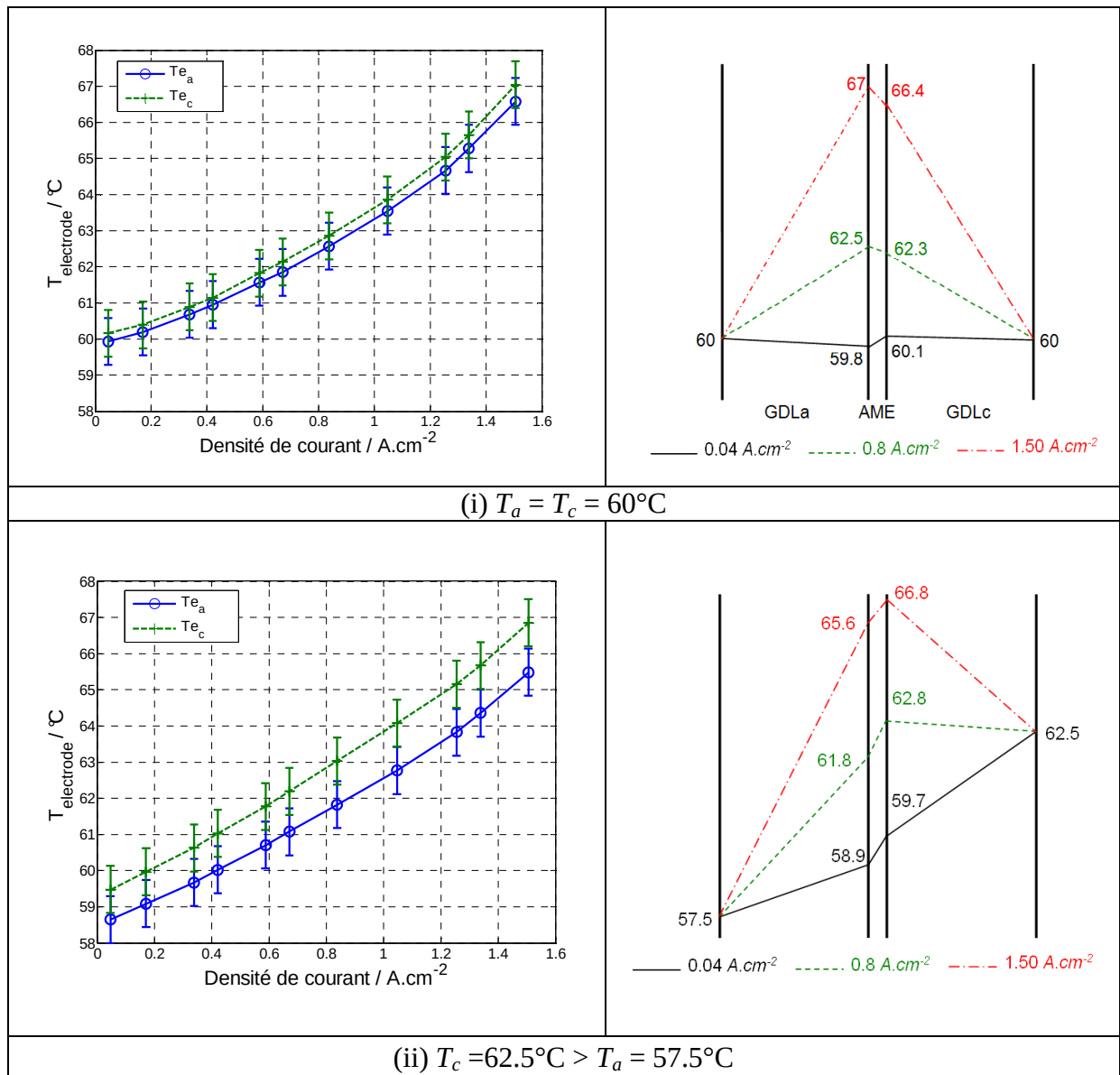
On peut noter que, de façon globale, la température à l'électrode augmente au maximum de 8°C lorsque le courant augmente de 0.04 à 1.5 A.cm^{-2} .

Une étude de reproductibilité des mesures de température réalisées avec deux montages différents composés des mêmes matériaux est présentée au chapitre IV.

Il est assez difficile d'analyser la variation locale de température en fonction de la densité de courant moyenne sans avoir d'information sur sa variation interne. Afin de pouvoir confronter la variation de température aux électrodes à la variation de la densité de courant moyenne, des flux chaleur et par la suite des flux d'eau, il a été choisi de moyenner les températures mesurées de façon à analyser uniquement le fonctionnement de la pile dans le sens de l'épaisseur. Les températures moyennes sont calculées à partir des mesures locales données par les fils de platine placés à la même distance de l'entrée des gaz à l'anode et à la cathode. Ainsi, dans le cas présenté, la valeur moyenne de la température à l'anode Te_a est la moyenne des températures $Ta3$ et $Ta4$ et celle de la cathode, Te_c correspond à la moyenne de

T_{c3} et T_{c4} . Afin de conserver l'information sur les mesures locales, l'écart maximum moyen entre les valeurs locales et la valeur moyennée a été calculé. Il est égal à 0.65°C .

L'évolution des températures moyennes Te_a et Te_c en fonction de la densité de courant est présentée figure 3.13. La colonne de gauche donne leur variation et la colonne de droite, une représentation schématique des profils de température pour trois densités de courant ; pour plus de lisibilité, les profils sont représentés par des droites bien que le transfert par conduction n'ait pas encore été prouvé.



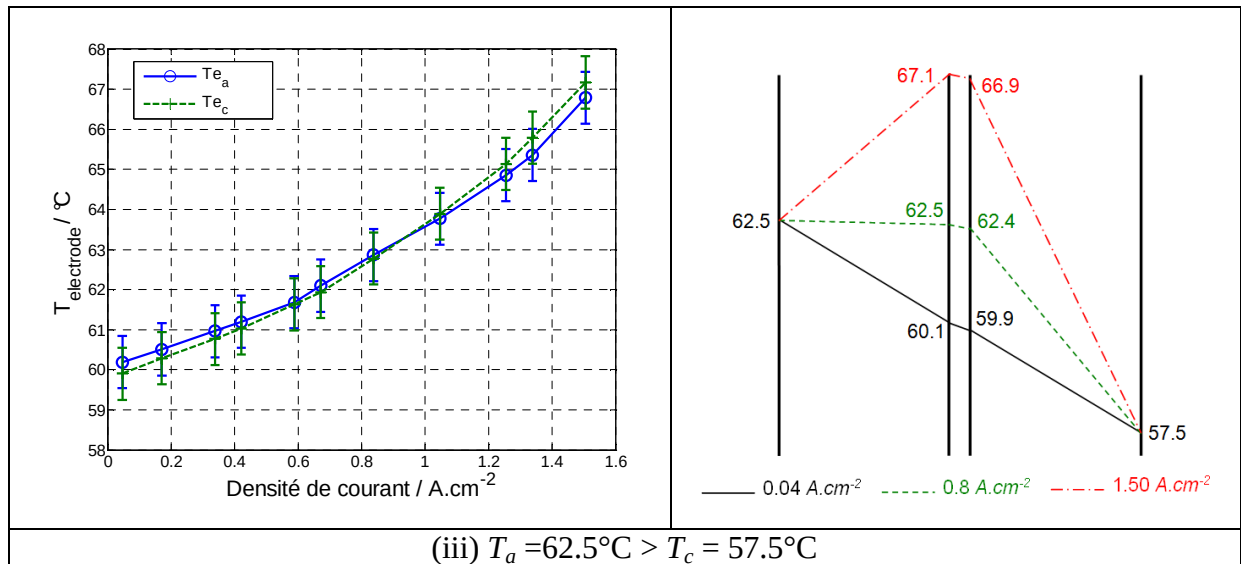


Figure 3.13 Mesure des températures internes moyennée pour les deux électrodes (colonnes de gauche) et représentation schématique des profils pour trois densités de courant (colonne de droite)

Les mesures de température au niveau des électrodes mettent très clairement en évidence la non-uniformité du champ de température (figure 3.13). En fonctionnement, même lorsque la température des plaques d'alimentation est identique, la pile n'est pas isotherme.

Pour les 3 configurations thermiques, on observe la même élévation de température des électrodes, de l'ordre de 7°C par rapport à la température moyenne à courant nul mais pouvant atteindre plus de 9°C par rapport à la plaque d'alimentation la plus froide. Les gradients de température dans les couches poreuses sont donc très grands : avec $(T_c - T_a) = 9.4^\circ\text{C}$ (figure 3.13iii) le gradient de température dans la GDL cathode est égal à $3,2 \cdot 10^4 \text{ K.m}^{-1}$ (calculé avec $e_{\text{GDL}} = 290 \text{ }\mu\text{m}$). On retrouve une valeur quasiment identique à l'anode dans la configuration thermique $T_c > T_a$.

La figure 3.13 met également en évidence le changement de signe des gradients de température dans les cas $T_c > T_a$ et $T_a > T_c$, du côté de la pile où la température de la plaque d'alimentation est la plus élevée. Ainsi, le gradient à la cathode change de signe pour $j = 0.7 \text{ A.cm}^{-2}$ (figure 3.13ii) et celui de l'anode pour $j = 0.8 \text{ A.cm}^{-2}$ (figure 3.13iii). Ces changements de signe sont comparés dans la partie suivante aux mesures de flux de chaleur.

La figure 3.13 montre aussi que la température de la membrane est quasi uniforme lorsque $T_c = T_a$ (figure 3.13i) et $T_a > T_c$ (figure 3.13iii). Lorsque $T_c > T_a$ (figure 3.13ii), une température plus élevée de 1 à 1.2°C à la cathode par rapport à l'anode est observée. Cette différence de température reste faible vis-à-vis de celles mesurées dans les couches poreuses et des incertitudes de mesures (cf. chapitre IV); on peut donc considérer que la

température de la membrane d'épaisseur $50\ \mu\text{m}$ est uniforme pour l'AME testé et cette température T_m correspond à la température moyenne entre T_{e_a} et T_{e_c} .

III.2. Mesures des flux de chaleur

Cette partie présente la mesure de flux de chaleur réalisée à l'aide de fluxmètres disposés sur les plaques d'alimentation. Leur fonctionnement, leur étalonnage, les corrections apportées aux mesures des flux de chaleur sont détaillés.

III.2.1. Fonctionnement des fluxmètres

Au cours de cette étude, deux fluxmètres ont été disposés entre les plaques d'alimentation en gaz et les plaques de régulation de température en aluminium pour mesurer les flux de chaleur évacués par les plaques d'alimentation à l'anode et à la cathode (figure 3.14). Ces fluxmètres ont une dimension de $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ avec une épaisseur de $400\ \mu\text{m}$ pour minimiser la perturbation du fluxmètre afin de ne pas créer une différence de température trop importante entre la plaque d'alimentation et la plaque en aluminium.

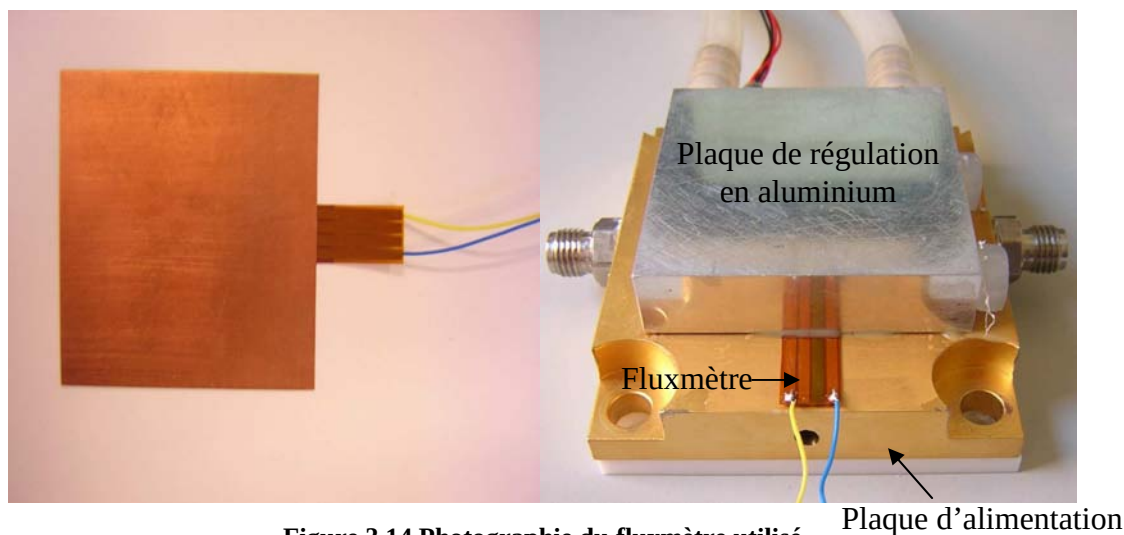


Figure 3.14 Photographie du fluxmètre utilisé

La figure 3.15 ci-dessous présente une vue en coupe de l'ensemble expérimental constitué du cœur de pile (AME +GDL), des calles en PTFE, des joints d'étanchéité, des plaques d'alimentation, des fluxmètres et des plaques en aluminium régulant la température des plaques d'alimentation T_a côté anode et T_c côté cathode à l'aide d'une mesure par sonde de platine Pt100.

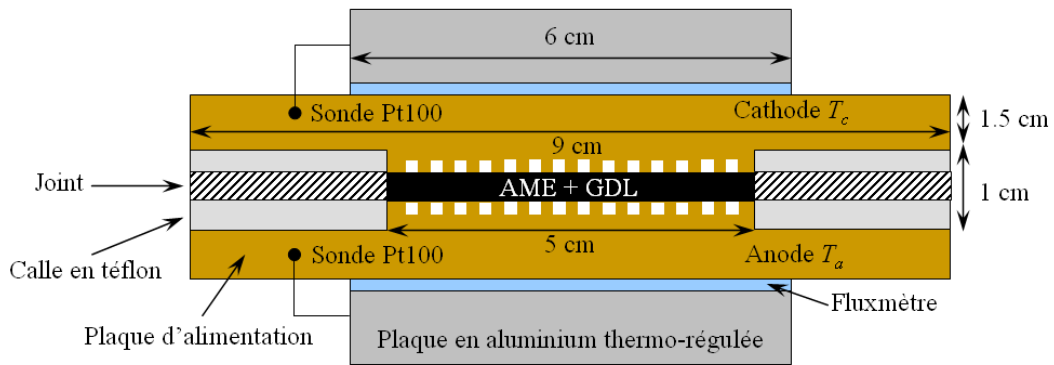


Figure 3.15 Schéma de principe du montage des fluxmètres

Les fluxmètres utilisés sont appelés « fluxmètres thermiques à gradient tangentiel » et sont développés par Captec®. Leur principe de fonctionnement est basé sur la réalisation de discontinuités thermiques structurales sur une thermopile planaire. Le passage du flux thermique génère alors des gradients de température sur la thermopile qui délivre ainsi une tension proportionnelle au flux incident. Une vue éclatée du fluxmètre utilisé est présentée figure 3.16.

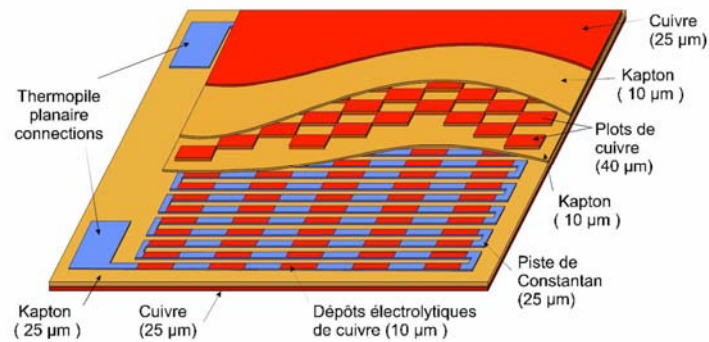


Figure 3.16 Vue éclatée d'un capteur de flux thermique Captec® (source [Yal07])

Ce capteur est composé d'une thermopile réalisée par gravure d'une feuille souple de kapton-constantan. Des dépôts périodiques de cuivre sont réalisés pour obtenir une succession de thermocouples en série. On obtient donc une thermopile planaire de type cuivre-constantan délivrant une tension proportionnelle au nombre (N) de dépôts et à la différence (ΔT) aux extrémités de chacun de ces dépôts :

$$V = N \alpha \Delta T \quad (3.9)$$

avec α le pouvoir thermoélectrique du couple Cuivre-Constantan ($38.7 \mu V/^{\circ}C$).

Le fluxmètre est aussi composé d'une partie supérieure ayant pour fonction de générer, entre les jonctions de chacun des thermocouples, une différence de température

proportionnelle au flux thermique à mesurer. Cette fonction est réalisée en établissant un contact thermique entre l'une des jonctions de chacun des thermocouples et la face supérieure du capteur. La seconde jonction est isolée de la face supérieure par une couche d'air (figure 3.17).

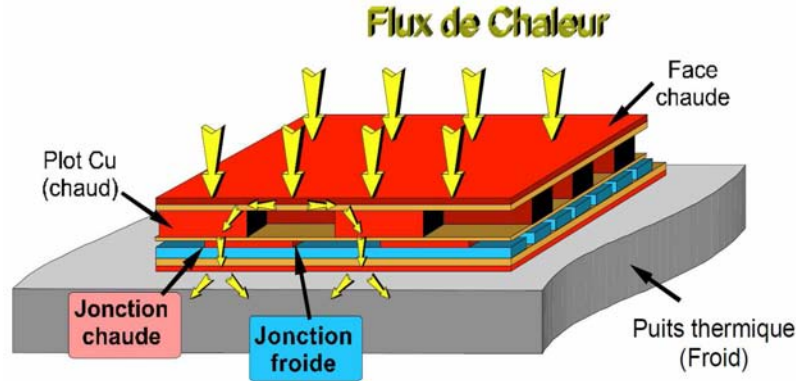


Figure 3.17 Principe de fonctionnement du fluxmètre (Source [Yal07])

Pour cela, la couche supérieure est un bicouche cuivre-kapton destiné à uniformiser la température de surface sur laquelle des plots de cuivre sont gravés réalisant le contact thermique sur une jonction « chaude » du thermocouple, la jonction « froide » correspondant à la jonction cuivre-constantan en contact avec l'air. La différence de température aux extrémités du dépôt est alors proportionnelle à la densité de flux thermique traversant le capteur. La relation (3.2) peut s'écrire :

$$V = N \alpha R_{th} S_c \varphi \quad (3.10)$$

avec S_c la surface du capteur (m^2), R_{th} la résistance thermique équivalente « vue » entre deux jonctions successives ($K.W^{-1}$), et φ la densité de flux thermique ($W.m^{-2}$).

Le flux incident traverse donc la partie supérieure, passe principalement à travers les plots de cuivre, chauffe la jonction chaude de chaque thermo-élément et enfin se dissipe dans le puit thermique après avoir traversé le bicouche kapton-cuivre inférieure. La mesure de flux de chaleur revient, d'après l'équation (3.10) à la mesure d'une tension proportionnelle à la densité de flux. Le coefficient de proportionnalité, appelé sensibilité exprimé en $\mu V.W^{-1}.m^2$. La sensibilité des fluxmètres utilisés, donnée par le fournisseur, est respectivement égale à $\beta_a = 27.8 \cdot 10^{-6} \pm 3\% V.W^{-1}.m^2$ pour le fluxmètre placé à l'anode et $\beta_c = 28.2 \cdot 10^{-6} \pm 3\% V.W^{-1}.m^2$ côté cathode. Le flux de chaleur (W) est donc obtenu par la relation (3.11) :

$$\Phi_{a,c} = \frac{V}{\beta_{a,c}} S_{cap} \quad (3.11)$$

Pour obtenir le flux il suffit de mesurer la tension aux bornes du fluxmètre, de connaître sa surface $S_{cap} = 36 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ et sa sensibilité β .

III.2.2. Etalonnage des fluxmètres et évaluation des pertes vers l'extérieur

III.2.2.1 Etalonnage des fluxmètres

Un étalonnage des fluxmètres a été préalablement réalisé au cours de ce travail. Pour cela deux éléments chauffants ont été placés côté canal de chaque plaque (figure 3.18). Le tout est ensuite isolé et la température des plaques d'alimentation est fixée à 60 °C.

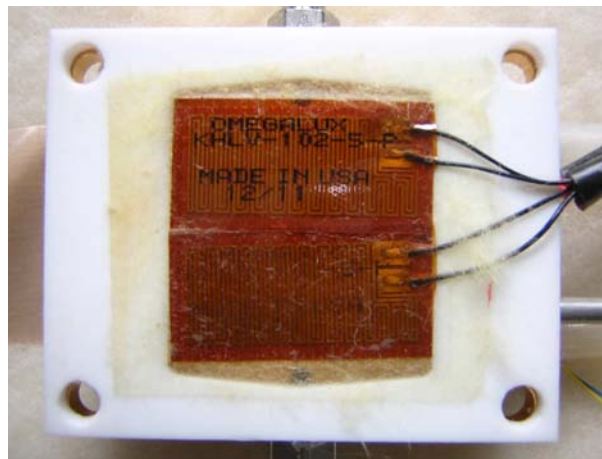


Figure 3.18 Photographie des deux éléments chauffants placés côté canal de la plaque d'alimentation

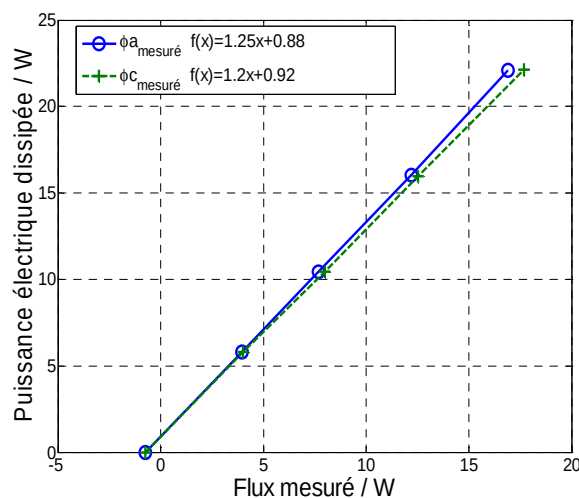


Figure 3.19 Courbe d'étalonnage des fluxmètres

La figure 3.19 présente la puissance électrique dissipée dans les éléments chauffants en fonction du flux de chaleur mesuré par les fluxmètres côté anode $\Phi a_{mesuré}$ et côté cathode $\Phi c_{mesuré}$. On constate que la variation est linéaire, signature d'un système résistif, et qu'il existe une différence entre la puissance électrique dissipée et la mesure des fluxmètres. En effet, la pente de la droite est de 1.25 côté anode et 1.2 côté cathode. Cette différence est due à un court-circuit thermique sur la périphérie du capteur, à cause de présence d'une couche de colle utilisée pour fixer les fluxmètres entre les plaques d'alimentation et les plaques en aluminium. Lors de la mesure des flux de chaleur pour une pile en fonctionnement, on utilisera donc cette courbe d'étalonnage réalisée *in-situ* pour corriger les flux mesurés. On peut noter qu'à puissance électrique nulle, les flux mesurés sont négatifs, égaux à -0.75 W : cela provient d'une isolation imparfaite du système.

Comme pour les autres grandeurs (flux d'eau, température), les flux de chaleur mesurés sont donnés par la moyenne des 100 derniers points (figure 3.20).

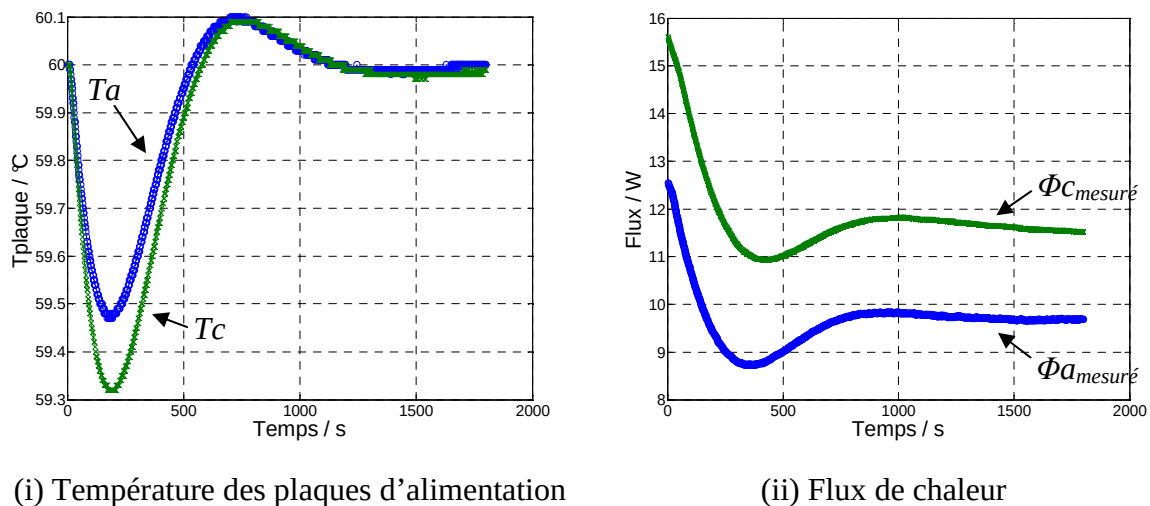


Figure 3.20 Variation au cours du temps de la température des plaques d'alimentation (T_a et T_c) et des flux de chaleur mesurés à une densité de courant $j = 1 \text{ A.cm}^{-2}$

La correction obtenue par l'étalonnage des fluxmètres est appliquée aux flux mesurés pour obtenir la valeur dite « brute » (W) : $\Phi a_{brut} = 1.25 \Phi a_{mesuré}$ et $\Phi c_{brut} = 1.2 \Phi c_{mesuré}$.

III.2.2.2 Flux de chaleur échangé avec l'extérieur

Comme souligné précédemment, notre système n'est pas isolé parfaitement, il faut donc tout d'abord prendre en compte les flux de chaleur perdus vers l'extérieur. La figure 3.21 présente la variation de $\Phi_{a_{brut}}$ et $\Phi_{c_{brut}}$ lorsque $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$, dans le cas de l'assemblage référent (paragraphe II.1.3.3). Par convention les flux de chaleur sont positifs lorsqu'ils sont dirigés de l'assemblage membrane-électrode vers les plaques d'alimentation en gaz.

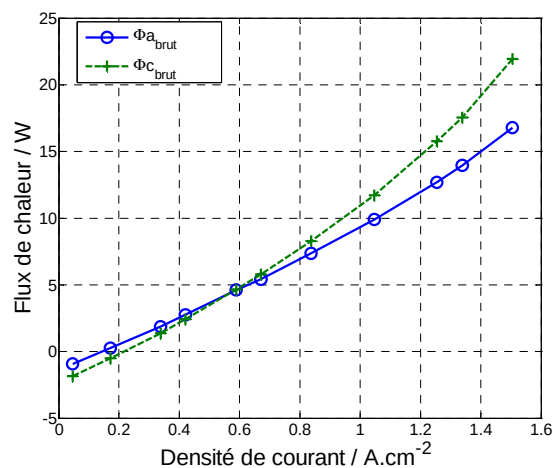


Figure 3.21 Flux de chaleur évacué par la plaque d'alimentation côté anode $\Phi_{a_{brut}}$ et cathode $\Phi_{c_{brut}}$ en fonction de la densité de courant pour $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$

Pour une densité de courant proche de zéro (terme source nul) $j = 0.04 \text{ A.cm}^{-2}$, la mesure du flux est non nulle et négative, $\Phi_{a_{brut}} = -0.92 \text{ W}$ et $\Phi_{c_{brut}} = -1.8 \text{ W}$. L'isolation thermique de la pile n'étant pas parfaite, des échanges de chaleur entre la pile (dont la température est autour de 60°C) et le milieu ambiant (à une température voisine de 20°C) ont lieu. Pour maintenir une température de plaque égale à 60°C , le circuit d'eau thermorégulée passant dans la plaque d'aluminium doit pouvoir chauffer la pile. La température de la plaque d'aluminium est donc légèrement plus grande que celle de la plaque d'alimentation, et un flux de chaleur dirigé vers la pile se crée, compté négativement.

Un offset de mesure est donc pris en compte et les flux sont corrigés pour obtenir un flux de chaleur total nul à $j = 0 \text{ A.cm}^{-2}$. Les flux de chaleur dissipés vers l'extérieur respectivement à l'anode et à la cathode sont donc $\Phi_{a_{ext}} = 1.2 \text{ W}$ et $\Phi_{c_{ext}} = 2.2 \text{ W}$ dans cette expérience. Une correction identique est utilisée pour les cas où les plaques d'alimentation ont une température différente de 60°C . En effet l'isolation reste inchangée pour les trois configurations thermiques, et le flux de chaleur échangé avec l'extérieur dans le cas d'une plaque à 62.5°C

est quasiment identique à celui échangé avec une plaque à 60°C (+0.06 W) pour une température extérieure de 20°C (en considérant la résistance thermique du milieu extérieur constante).

III.2.3. Calcul des flux de chaleur échangés entre l'AME et les plaques

L'objectif de cette partie est de calculer les flux de chaleurs échangés entre l'AME et les plaques de distribution de manière à pouvoir construire le modèle thermique de transfert de la chaleur du lieu de production l'AME, vers les plaques. Ces flux ne sont, en effet, pas mesurés directement. Les flux de chaleur mesurés par chaque fluxmètre, $\Phi a_{mesuré}$ et $\Phi c_{mesuré}$ sont les flux de chaleur échangés entre les plaques d'alimentation et les plaques en aluminium servant à réguler la température des plaques.

III.2.3.1 Bilan enthalpique du système pile à combustible

La figure 3.22 représente schématiquement le bilan enthalpique réalisé sur les différents flux de matière entrants et sortants de la pile. Les flux entrent à une température de surchauffe T_{surch} , imposée à 80°C, afin d'éviter la condensation de la vapeur contenue dans les gaz avant leur entrée dans la pile, et les flux sortent à la température des plaques d'alimentation T_a ou T_c . Les flux de chaleur mesurés et corrigés par l'étalonnage Φa_{brut} et Φc_{brut} , les flux de chaleur échangés avec le milieu ambiant Φa_{ext} et Φc_{ext} , ainsi que la puissance électrique Ui sortant du système sont pris en compte dans le bilan.

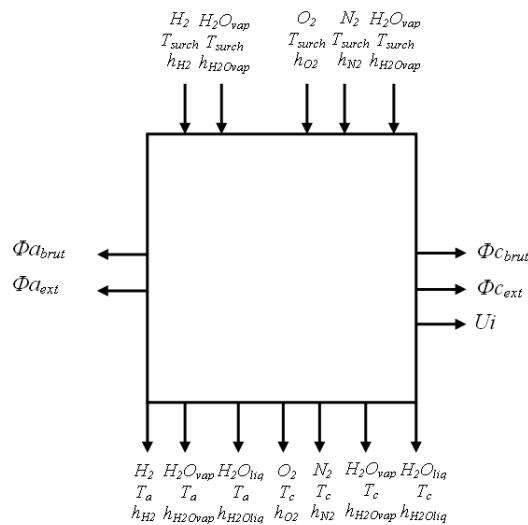


Figure 3.22 Bilan enthalpique de la pile étudiée

Le bilan enthalpique permet d'obtenir la relation suivante :

$$\begin{aligned}
 \Phi a_{brut} + \Phi c_{brut} + \Phi a_{ext} + \Phi c_{ext} &= n_{H_2}^{a,e} h_{H_2}(T_{surch}) + n_{H_2O_{vap}}^{a,e} h_{H_2O_{vap}}(T_{surch}) \\
 &+ n_{O_2}^{c,e} h_{O_2}(T_{surch}) + n_{N_2}^{c,e} h_{N_2}(T_{surch}) + n_{H_2O_{vap}}^{c,e} h_{H_2O_{vap}}(T_{surch}) \\
 &- n_{H_2}^{a,s} h_{H_2}(T_a) - n_{H_2O_{vap}}^{a,s} h_{H_2O_{vap}}(T_a) - n_{H_2O_{liq}}^{a,s} h_{H_2O_{liq}}(T_a) \\
 &- n_{O_2}^{c,s} h_{O_2}(T_c) - n_{N_2}^{c,s} h_{N_2}(T_c) - n_{H_2O_{vap}}^{c,s} h_{H_2O_{vap}}(T_c) - n_{H_2O_{liq}}^{c,s} h_{H_2O_{liq}}(T_c) \\
 &- Ui
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

avec n_i le flux molaire de l'espèce i ($mol.s^{-1}$), h l'enthalpie standard de formation ($J.mol^{-1}$), U la tension (V) et i le courant (A) (Nota : e signifie entrée et s sortie et les expressions des enthalpies sont données en annexe A3.1).

La relation (3.12) permet de déterminer, sans se préoccuper des échanges thermiques à l'intérieur de la pile, la valeur théorique $\Phi_{th} = \Phi a_{brut} + \Phi c_{brut} + \Phi a_{ext} + \Phi c_{ext}$ en fonction de la température des plaques d'alimentation T_a et T_c qui varie pour les trois configurations thermiques. Pour ce calcul tout est connu mis à part les débits d'eau vapeur et liquide en sortie de pile : $n_{H_2O_{vap}}^{a,s}$ et $n_{H_2O_{liq}}^{a,s}$ côté anode et $n_{H_2O_{vap}}^{c,s}$ et $n_{H_2O_{liq}}^{c,s}$ côté cathode.

A l'anode, le débit d'eau total en sortie est égal au débit d'eau en entrée plus le flux d'eau sortant de la GDL $N^a S$:

$$n_{H_2O_{vap\&liq}}^{a,s} = \frac{Sto_a i}{2F} \frac{P_{sat}(T_b)}{P - P_{sat}(T_b)} + N_a S \tag{3.13}$$

Le débit d'eau vapeur en sortie est calculé à partir du débit d'hydrogène en supposant que celui-ci est saturé :

$$n_{H_2O_{vap}}^{a,s} = \frac{(Sto_a - 1)i}{2F} \frac{P_{sat}(T_a)}{P - P_{sat}(T_a)} \tag{3.14}$$

Le débit d'eau liquide en sortie est obtenu en faisant la différence des deux flux (3.13) et (3.14) :

$$n_{H_2O_{liq}}^{a,s} = n_{H_2O_{vap\&liq}}^{a,s} - n_{H_2O_{vap}}^{a,s} \tag{3.15}$$

A la cathode, le débit d'eau total en sortie est égal au débit d'eau en entrée plus le flux d'eau sortant de la GDL $N^c S$:

$$n_{H_2O_{vap\&liq}}^{c,s} = \frac{Sto_c i}{0.21 \cdot 4F} \frac{P_{sat}(T_c)}{P - P_{sat}(T_c)} + N_c S \tag{3.16}$$

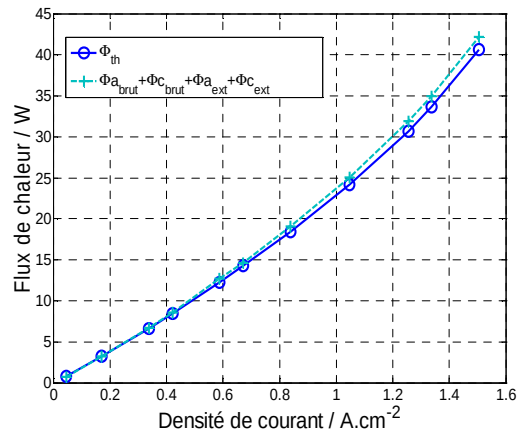
Le débit d'eau vapeur en sortie cathode est calculé à partir du débit d'air en supposant que celui-ci est saturé :

$$n_{H_2O_{vap}}^{c,s} = \left(\frac{Sto_c}{0.21} - 1 \right) \frac{i}{4F} \frac{P_{sat}(T_c)}{P - P_{sat}(T_c)} \quad (3.17)$$

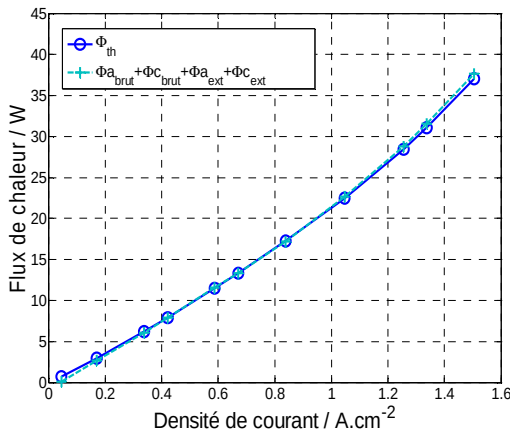
Le débit d'eau liquide en sortie cathode est obtenu en faisant la différence des deux flux (3.16) et (3.17) :

$$n_{H_2O_{liq}}^{c,s} = n_{H_2O_{vap\&liq}}^{c,s} - n_{H_2O_{vap}}^{c,s} \quad (3.18)$$

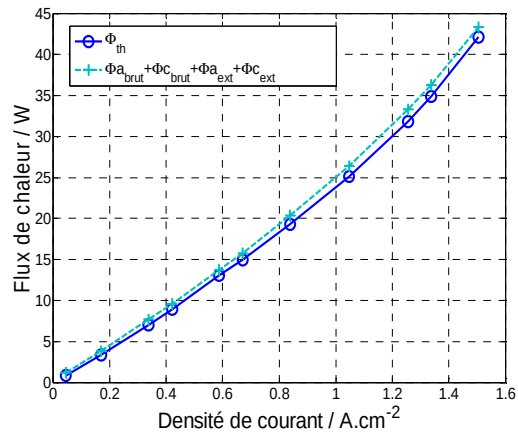
La figure 3.23 présente la comparaison entre le flux de chaleur théorique calculé à l'aide du bilan enthalpique Φ_{th} et la somme des flux mesurés Φa_{brut} , Φc_{brut} , Φa_{ext} et Φc_{ext} pour les trois configurations thermiques en fonction de la densité de courant.



(i) $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 3.23 Comparaison du flux de chaleur obtenus par le bilan enthalpique Φ_{th} et la mesure ($\Phi a_{brut} + \Phi c_{brut} + \Phi a_{ext} + \Phi c_{ext}$)

On observe très peu d'écart entre Φ_{th} et $(\Phi a_{brut} + \Phi c_{brut} + \Phi a_{ext} + \Phi c_{ext})$ ce qui montre que la mesure des flux de chaleur par les fluxmètres est bonne. Un écart maximal de 4% est obtenu pour $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$ lorsque $T_a = T_c$. Cette erreur peut être due à une petite incertitude

sur la température de surchauffe T_{surch} , la température du bulleur T_b ou sur l'étalonnage des fluxmètres. Cette erreur reste tout à fait raisonnable.

III.2.3.2 Calcul des flux de chaleur échangés entre l'AME et les plaques d'alimentation traversant les couches poreuses

La validité de la mesure des flux de chaleur ayant été vérifiée par le bilan enthalpique, on peut s'intéresser aux différents échanges de chaleur s'effectuant au sein de la pile. La figure 3.24 présente les différentes sources et échanges de chaleur dans une pile à combustible produisant une densité de courant j :

- la température des plaques d'alimentation T_a et T_c peut valoir 57.5°C, 60°C ou 62.5°C indépendamment l'une de l'autre,
- la température de surchauffe $T_{surch} = 80^\circ\text{C}$ est différente de la température du bulleur $T_b = 60^\circ\text{C}$,
- le montage de la pile comporte des calles en PTFE sur sa superficie (figure 3.24)
- la pile produit un flux de chaleur de réaction Φ_s et un flux d'eau N_{prod} à la température moyenne de l'AME, T_m
- l'isolation de la pile étant imparfaite, de la chaleur est échangée avec le milieu ambiant.

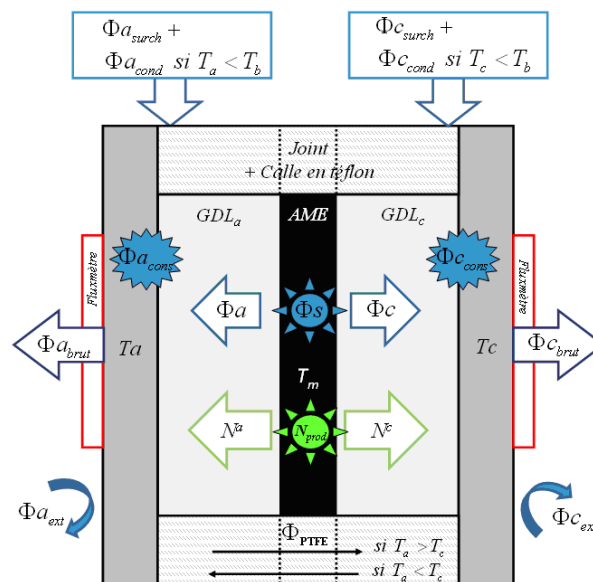


Figure 3.24 Schéma des différents flux de chaleur traversant la pile

Le but est donc, à partir des flux $\Phi_{a_{brut}}$, $\Phi_{c_{brut}}$, $\Phi_{a_{ext}}$ et $\Phi_{c_{ext}}$ d'obtenir les flux de chaleur traversant les couches poreuses, Φ_a côté anode et Φ_c côté cathode. Pour cela, il faut prendre en compte :

- les flux de chaleur perdus vers l'extérieur $\Phi_{a_{ext}}$ et $\Phi_{c_{ext}}$,
- l'apport de chaleur dû à la surchauffe des gaz avant l'entrée en pile $\Phi_{a_{surch}}$ et $\Phi_{c_{surch}}$,
- la condensation de la vapeur d'eau contenue dans le gaz en entrée due à une température $T_{plaque} < T_b$, $\Phi_{a_{cond}}$ et $\Phi_{c_{cond}}$,
- la chaleur de condensation due à la consommation des réactifs $\Phi_{a_{cons}}$ et $\Phi_{c_{cons}}$,
- le flux de chaleur traversant les joints et les calles en PTFE Φ_{PTFE} lorsque $T_a \neq T_c$. Le calcul de ces flux est détaillé ci-dessous.

III.2.3.3 Flux de chaleur associé à la surchauffe des gaz Φ_{surch}

Avant d'arriver dans la pile, l'hydrogène et l'air humidifiés sont surchauffés à une température de $T_{surch} = 80^\circ\text{C}$ afin d'éviter que la vapeur d'eau qu'ils contiennent ne condense dans les tuyaux d'alimentation. Puisque les gaz entrant ne sont pas à l'équilibre thermique avec les plaques, il faut donc tenir compte de l'apport d'énergie thermique correspondant. Cette chaleur apportée par les gaz n'est pas échangée entre l'AME et les plaques. Il convient donc de la retrancher aux flux mesurés. On fait l'hypothèse que le gaz surchauffé entrant échange de la chaleur uniquement avec la plaque en entrée : il n'y a pas d'échange de chaleur entre le gaz surchauffé et l'AME. Les flux de chaleur apportés par la surchauffe côté anode ($\Phi_{a_{surch}}$) et côté cathode ($\Phi_{c_{surch}}$) sont donc donnés par :

$$\Phi_{a_{surch}} = (n_{in}^{H_2} M_{H_2} C_{p_{H_2}} + n_{in}^a M_{H_2O} C_{p_{H_2Og}}) (T_{surch} - T_{plaque}) \quad (3.19)$$

$$\Phi_{c_{surch}} = (n_{in}^{Air} M_{Air} C_{p_{Air}} + n_{in}^c M_{H_2O} C_{p_{H_2Og}}) (T_{surch} - T_{plaque}) \quad (3.20)$$

avec :

- n_{in}^a , n_{in}^c , $n_{in}^{H_2}$ et n_{in}^{Air} les flux molaires de gaz définis par les équations (2.5 - 2.8 , chapitre II),
- $M_{H_2} = 2 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{Air} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{H_2O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$, les masses molaires des constituants des mélanges gazeux,
- $C_{p_{H_2}} = 14.436 \text{ J.g}^{-1}.K^{-1}$, $C_{p_{Air}} = 1.005 \text{ J.g}^{-1}.K^{-1}$ et $C_{p_{H_2Og}} = 2.03 \text{ J.g}^{-1}.K^{-1}$, les capacités calorifiques.

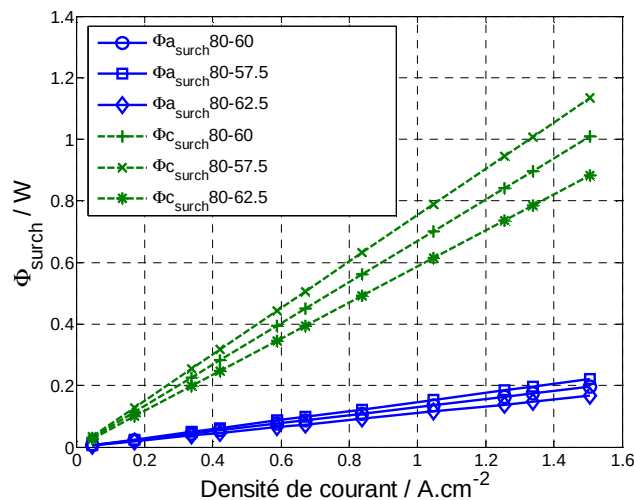


Figure 3.25 Variation du flux de chaleur apporté par la surchauffe des gaz en fonction de la densité de courant

La figure 3.25 montre que l'apport du flux de chaleur par la surchauffe est au maximum de 0.2 W (à $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$) côté anode et de 1.1 W pour une plaque à une température de 57.5°C côté cathode.

III.2.3.4 Flux de chaleur apporté par la condensation de l'eau en entrée de pile lorsque

$$T_{\text{plaque}} < T_{\text{bulleur}} \quad \Phi_{\text{cond}}$$

Lorsque la température de la plaque d'alimentation est inférieure à la température du bulleur, une partie du flux d'eau entraîné par le gaz saturé va condenser en entrée de pile. Les sources de chaleur correspondantes $\Phi_{a_{\text{cond}}}$ à l'anode et $\Phi_{c_{\text{cond}}}$ à la cathode doivent être prises en compte lors de la mesure des flux. Elles sont données par :

$$\Phi_{a_{\text{cond}}} = n_{\text{in}}^{H_2} \left(\frac{HR_a P_{\text{sat}}(T_b)}{P - HR_a P_{\text{sat}}(T_b)} - \frac{HR_a P_{\text{sat}}(57.5^\circ\text{C})}{P - HR_a P_{\text{sat}}(57.5^\circ\text{C})} \right) L_v \quad (3.21)$$

$$\Phi_{c_{\text{cond}}} = n_{\text{in}}^{\text{Air}} \left(\frac{HR_c P_{\text{sat}}(T_b)}{P - HR_c P_{\text{sat}}(T_b)} - \frac{HR_c P_{\text{sat}}(57.5^\circ\text{C})}{P - HR_c P_{\text{sat}}(57.5^\circ\text{C})} \right) L_v \quad (3.22)$$

Avec $L_v = 41.6 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ à 60°C, la chaleur latente de changement d'état.

La figure 3.26 représente la variation de $\Phi_{a_{\text{cond}}}$ et $\Phi_{c_{\text{cond}}}$ en fonction de la densité de courant. Un flux de chaleur apporté de 0.4 W à $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$ est obtenu pour la condensation de l'eau contenue dans de l'hydrogène saturé à 60°C entrant dans une plaque d'alimentation

d'une température de 57.5°C. Dans les mêmes conditions, on obtient un flux de 1.8 W à $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$ à la cathode.

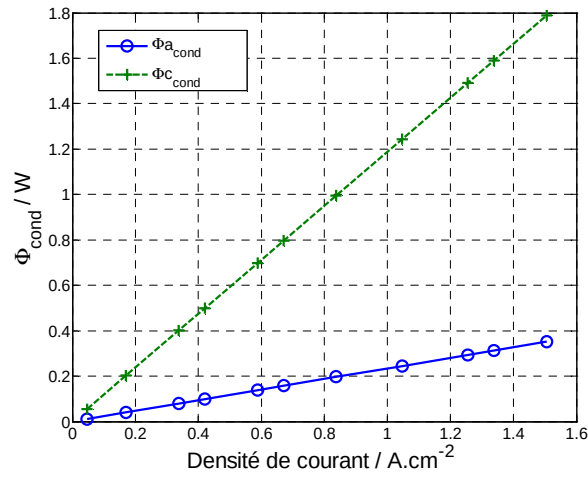


Figure 3.26 Variation du flux de chaleur apporté par la condensation de l'eau d'humidification des gaz en entrée froide de la pile en fonction de la densité de courant

III.2.3.5 Flux de chaleur apportés par la condensation de l'eau d'humidification du fait de la consommation des gaz Φ_{cons}

Lorsque de l'hydrogène ou de l'air saturé sont utilisés pour alimenter la pile, la consommation progressive du réactif va entraîner la condensation d'une partie de la vapeur d'eau contenue dans le gaz. En effet, la pression partielle d'un constituant i dans un mélange de gaz parfait est définie par la loi de Dalton :

$$P_i = x_i P_{\text{tot}} \quad (3.23)$$

où P_{tot} est la pression totale supposée constante et x_i est la fraction molaire du constituant considéré dans le mélange telle que :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad (3.24)$$

avec n_i le nombre de mole du constituant i et n_{tot} le nombre total de mole dans le mélange.

Dans le cas d'un gaz saturé en humidité, la fraction molaire d'eau est fixée et égale à :

$$x_{\text{sat}} = \frac{P_{\text{sat}}}{P_{\text{tot}}} \quad (3.25)$$

D'après la relation (3.24), on a également :

$$x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{H_2, \text{Air}}} \quad (3.26)$$

Par conséquent, quand les réactifs sont consommés, n_{H_2} et n_{Air} diminuent ce qui implique une augmentation de x_{H_2O} . Si la fraction molaire de l'eau atteint x_{sat} , une partie de la vapeur d'eau d'humidification provenant du bulleur va donc condenser dans le canal. Ce phénomène produit un flux de chaleur qui est mesuré par le capteur mais n'est pas échangé entre l'AME et le canal. Il est donc nécessaire de retrancher ce flux de chaleur $\Phi_{a,c_{cons}}$ au flux mesuré $\Phi_{a,c_{brut}}$.

Plusieurs cas sont possibles, en fonction des températures du bulleur, des plaques d'alimentation et des flux d'eau qui traversent les couches poreuses. On ne considère ici que les cas possibles pour notre expérience.

- **Cas $N^{a,c} > 0$ et $T_b \geq T_{a,c}$**

Lorsque les densités de flux d'eau N^a et N^c sont positives et la température des bulleurs T_b supérieure à celle de la plaque d'alimentation T_a ou T_c , de l'eau arrive dans le canal en provenance de l'AME et le gaz est saturé en entrée de canal. Par conséquent, la consommation des réactifs se traduit directement par un flux de condensation de la vapeur d'humidification (provenant du bulleur)

- Coté anode $N^a > 0$ et $T_a \leq T_b$

$$\Phi_{a_{cons}} = \left(\frac{i}{2F} \frac{P_{sat}(T_a)}{P - P_{sat}(T_a)} \right) L_v \quad (3.27)$$

- Coté cathode $N^c > 0$ et $T_c \leq T_b$

$$\phi_{c_{cons}} = \left(\frac{i}{4F} \frac{P_{sat}(T_c)}{P - P_{sat}(T_c)} \right) L_v \quad (3.28)$$

- **Cas $N^{a,c} > 0$ et $T_b < T_{a,c}$**

Lorsque les densités de flux d'eau N^a et N^c sont positives mais que la température des bulleurs T_b est inférieure à celle de la plaque d'alimentation T_a ou T_c de l'eau arrive en provenance de l'AME et le gaz en entrée de canal n'est pas saturé.

La saturation sera atteinte à partir d'une distance L_ε de l'entrée. On appelle ε la proportion de canal dans laquelle s'écoule du gaz non saturée, telle que $\varepsilon = L_\varepsilon/L$. Si $\varepsilon = 0$, la saturation a

lieu en entrée. Si $\varepsilon = 1$, la saturation a lieu en sortie. Une fois ce point de saturation atteint, la consommation des gaz réactifs se traduit comme dans les cas précédents par la condensation d'une partie de l'eau d'humidification provenant du bulleur.

La difficulté ici est qu'il est impossible de dissocier la vapeur d'eau provenant de l'AME, de la vapeur provenant du bulleur. On fait l'hypothèse que la densité de courant produite et la densité de flux d'eau échangé entre l'AME et le canal sont uniformes sur toute la surface active. La saturation du gaz dans le canal est donc due aux apports conjoints de la consommation et de la production d'eau. Cette hypothèse nous permet de calculer ε à l'anode et à la cathode :

- Côté anode

$$\frac{\text{débit de vapeur d'eau au point de saturation}}{(\text{débit d'eau} + \text{débit d'H}_2) \text{ au point de saturation}} = \frac{P_{sat}(T_a)}{P} \quad (3.29)$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\varepsilon_a N^a S + Stoa_a \frac{i}{2F} \frac{P_{sat}(T_b)}{P - P_{sat}(T_b)}}{\varepsilon_a N^a S + Stoa_a \frac{i}{2F} \frac{P_{sat}(T_b)}{P - P_{sat}(T_b)} + (Stoa_a - \varepsilon_a) \frac{i}{2F}} = \frac{P_{sat}(T_a)}{P} \quad (3.30)$$

$$\text{donc} \quad \varepsilon_a = \frac{\frac{Stoa_a i}{2F} \left(\frac{P - P_{sat}(T_a)}{P - P_{sat}(T_b)} \frac{P_{sat}(T_b)}{P_{sat}(T_a)} - 1 \right)}{N_a S \left(1 - \frac{P}{P_{sat}(T_a)} \right) - \frac{i}{2F}} \quad (3.31)$$

Le flux de chaleur à retrancher correspond donc au flux d'eau provenant du bulleur et condensé sur la proportion de surface active restante, soit $(1 - \varepsilon_a)$.

$$\Phi a_{cons} = L_v \frac{i}{2F} \frac{P_{sat}(T_a)}{P - P_{sat}(T_a)} (1 - \varepsilon_a) \quad (3.32)$$

- De manière similaire côté cathode

$$\frac{\text{débit de vapeur d'eau au point de saturation}}{(\text{débit d'eau} + \text{débit d'air}) \text{ au point de saturation}} = \frac{P_{sat}(T_a)}{P} \quad (3.33)$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\varepsilon_c N^c S + \frac{Stoc_c}{0.21} \frac{i}{4F} \frac{P_{sat}(T_b)}{P - P_{sat}(T_b)}}{\varepsilon_c N^c S + \frac{Stoc_c}{0.21} \frac{i}{4F} \frac{P_{sat}(T_b)}{P - P_{sat}(T_b)} + \left(\frac{Stoc_c}{0.21} - \varepsilon_c \right) \frac{i}{4F}} = \frac{P_{sat}(T_c)}{P} \quad (3.34)$$

$$\text{donc} \quad \varepsilon_c = \frac{\frac{Sto_c}{0.21} \frac{i}{4F} \left(\frac{P - P_{sat}(T_c)}{P - P_{sat}(T_b)} \frac{P_{sat}(T_b)}{P_{sat}(T_c)} - 1 \right)}{N_c S \left(1 - \frac{P}{P_{sat}(T_c)} \right) - \frac{i}{4F}} \quad (3.35)$$

Le flux de chaleur à retrancher côté cathode est égal à :

$$\Phi_{C_{cons}} = L_v \frac{I}{4F} \frac{P_{sat}(T_c)}{P - P_{sat}(T_c)} (1 - \varepsilon_c) \quad (3.36)$$

• **Cas $N^{a,c} < 0$**

Lorsque la densité de flux d'eau échangé entre l'AME et le canal N^a ou N^c est négative, celle-ci est dirigée du canal vers l'AME. Dans le canal, il peut y avoir condensation ou non selon la valeur de N^a ou N^c . Si cette valeur est supérieure ou égale à la quantité d'eau accompagnant l'hydrogène consommé, il n'y a pas de condensation. Dans le cas contraire il y aura condensation d'une partie de la vapeur transmise par le bulleur.

- Côté anode :

$$\text{si } N^a \leq -\frac{j}{2F} \frac{P_{sat}(T_a)}{P - P_{sat}(T_a)} \quad \Phi_{a_{cons}} = 0 \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \text{si } 0 \geq N^a \geq -\frac{j}{2F} \frac{P_{sat}(T_a)}{P - P_{sat}(T_a)} \\ \Phi_{a_{cons}} = L_v \left(\frac{i}{2F} \frac{P_{sat}(T_a)}{P - P_{sat}(T_a)} + N_a S \right) \quad \text{si } T_a \leq T_b \\ \Phi_{a_{cons}} = L_v \left(\frac{i}{2F} \frac{P_{sat}(T_a)}{P - P_{sat}(T_a)} (1 - \varepsilon_a) + N_a S (1 - \varepsilon_a) \right) \quad \text{si } T_a \geq T_b \end{aligned} \quad (3.38)$$

-Côté cathode :

$$\text{si } N^c \leq -\frac{j}{4F} \frac{P_{sat}(T_c)}{P - P_{sat}(T_c)} \quad \Phi_{C_{cons}} = 0 \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} \text{si } 0 \geq N^c \geq -\frac{j}{4F} \frac{P_{sat}(T_c)}{P - P_{sat}(T_c)} \\ \Phi_{C_{cons}} = L_v \left(\frac{i}{4F} \frac{P_{sat}(T_c)}{P - P_{sat}(T_c)} + N_c S \right) \quad \text{si } T_c \leq T_b \\ \Phi_{C_{cons}} = L_v \left(\frac{i}{4F} \frac{P_{sat}(T_c)}{P - P_{sat}(T_c)} (1 - \varepsilon_c) + N_c S (1 - \varepsilon_c) \right) \quad \text{si } T_c \geq T_b \end{aligned} \quad (3.40)$$

La figure 3.27 présente le flux de chaleur Φ_{cons} obtenu pour les différents cas envisagés, en fonction de la densité de courant.

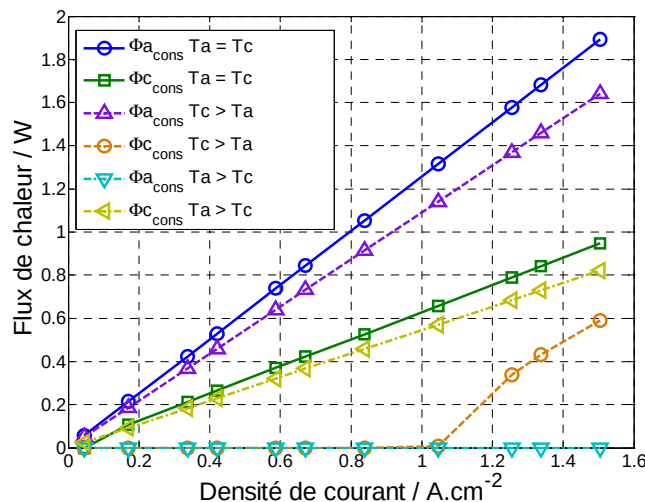


Figure 3.27 Variation du flux de chaleur apporté par la condensation de l'eau d'humidification suite à la consommation des réactifs en fonction de la densité de courant

On observe que la consommation de l'oxygène contenu dans l'air conduit à une condensation d'eau pouvant transférer un flux de chaleur maximal de 0.95 W à $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$, le double étant obtenu pour l'eau condensée par la consommation de l'hydrogène. On peut remarquer que lorsque $T_{a,c} = 62.5^\circ\text{C} > T_b = 60^\circ\text{C}$, $\Phi_{a_{\text{cons}}} = 0$ pour toutes les densités de courant et $\Phi_{c_{\text{cons}}} = 0$ jusqu'à $j = 1.1 \text{ A.cm}^{-2}$.

III.2.3.6 Flux de chaleur traversant la calle en PTFE lorsque $T_a \neq T_c$

Une correction doit être apportée au flux de chaleur mesuré côté anode et côté cathode du fait de la présence de calles de PTFE dans le montage expérimental. La surface totale des plaques d'alimentation en gaz est égale à 80 cm^2 . Elles sont en contact avec la pile (AME+GDL) sur une surface égale à 25 cm^2 , et la surface restante (55 cm^2) est en contact avec les calles en PTFE entre lesquelles se trouve le joint qui assure l'étanchéité des compartiments anodique et cathodique de la pile (figure 3.15).

Lorsque les températures des plaques d'alimentation sont différentes, les fluxmètres mesurent, en plus du flux de chaleur produit par la pile, le flux qui traverse l'ensemble « calles en PTFE + joint ». Ce flux ($\Phi_{\text{téflon}}$) est évalué en supposant le transfert de chaleur 1D à travers une surface de 55 cm^2 et en considérant que l'ensemble est thermiquement équivalent à 1 cm de PTFE dont la conductivité thermique est égale à $0.25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Dans les expériences présentées dans la suite, la différence de température entre les plaques d'alimentations est au plus égale à 5°C ; le flux de chaleur dans le PTFE est donc égal à :

$$\Phi_{PTFE} = \lambda_{PTFE} S_{PTFE} \frac{(T_a - T_c)}{e_{PTFE}} \quad (3.41)$$

Soit $\Phi_{PTFE} = \pm 0.69$ W. Cette valeur sera déduite ou ajoutée aux mesures de flux données par les fluxmètres lorsque $T_a \neq T_c$.

III.2.3.7 Bilan des différents flux de chaleur

Après la prise en compte des différentes corrections sur les flux de chaleur mesurés au sein de la pile, on obtient les flux de chaleur échangés Φ_a côté anode et Φ_c côté cathode entre l'AME et les plaques d'alimentation :

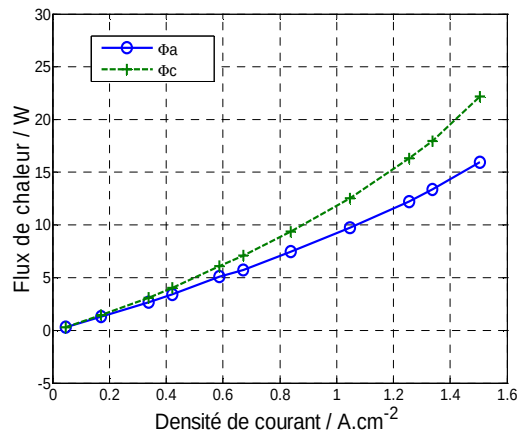
$$\Phi_a = \Phi_{a_{brut}} + \Phi_{a_{ext}} - \Phi_{a_{surch}} - \Phi_{a_{cond}} - \Phi_{a_{cons}} \begin{cases} -\Phi_{PTFE} & \text{si } T_a < T_c \\ +\Phi_{PTFE} & \text{si } T_a > T_c \end{cases} \quad (3.42)$$

$$\Phi_c = \Phi_{c_{brut}} + \Phi_{c_{ext}} - \Phi_{c_{surch}} - \Phi_{c_{cond}} - \Phi_{c_{cons}} \begin{cases} -\Phi_{PTFE} & \text{si } T_a < T_c \\ +\Phi_{PTFE} & \text{si } T_a > T_c \end{cases} \quad (3.43)$$

III.2.4. Résultats de la mesure des flux de chaleur pour le cas référent

Les mesures de flux de chaleur sont réalisées pour l'assemblage de pile référent. Toutes les corrections détaillées précédemment ont été effectuées pour obtenir les flux de chaleur échangés entre l'AME et les plaques d'alimentation qui traverse les couches poreuses.

Les variations des flux de chaleur traversant les couches poreuses à l'anode (Φ_a) et à la cathode (Φ_c) pour une pile en fonctionnement pour trois configurations thermiques en fonction de la densité de courant j sont présentées figure 3.28.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$

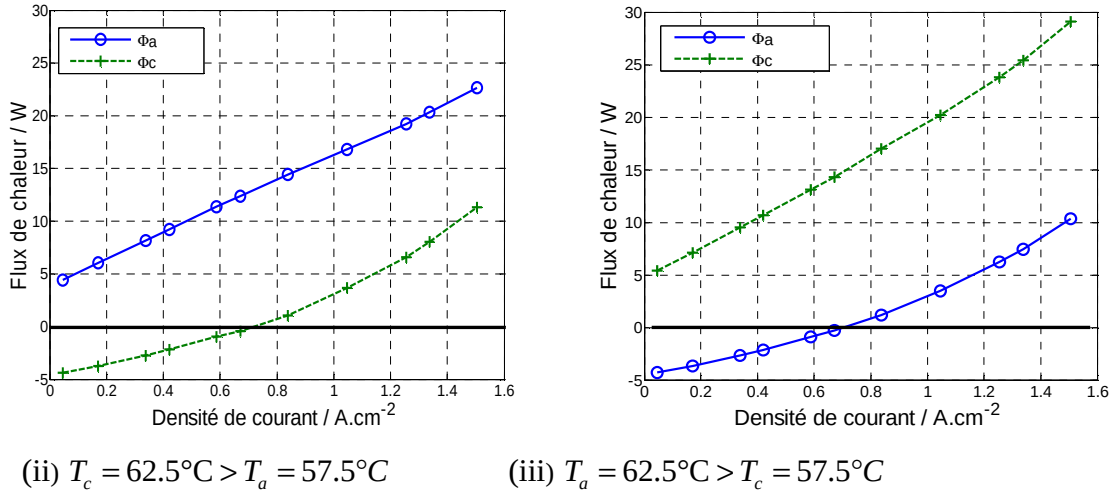


Figure 3.28 Flux de chaleur à l'anode et à la cathode pour 3 configurations thermiques en fonction de la densité de courant

Dans chaque cas, on observe une augmentation du flux de chaleur en fonction de la densité de courant. En effet, la chaleur de réaction et les irréversibilités (surtensions aux électrodes et pertes ohmiques) augmentent avec le courant. Burheim et al. [Bur10, Bur11] ont mesuré à l'aide d'un calorimètre les flux de chaleur traversant la pile côté anode et cathode et observent aussi une augmentation des flux de chaleur en fonction de la densité de courant. Leur analyse suggère la source principale de chaleur réversible est due à la réaction côté cathode.

A cause de la différence de température entre les deux plaques d'alimentation, qui n'est pas nulle à $j = 0 \text{ A.cm}^{-2}$ dans les cas (ii) et (iii), les flux de chaleur sont non nuls mais leur somme l'est.

Plus précisément, lorsque $T_c = T_a$ (figure 3.28i), les deux flux sont positifs, dirigés de l'AME vers l'extérieur. On observe que le flux de chaleur mesuré coté cathode est plus important que celui coté anode. Comme on le verra dans la suite, cela peut s'expliquer par le fait que le flux d'eau à travers la couche poreuse coté cathode est supérieur au flux d'eau côté anode (chapitre II).

Lorsque $T_c > T_a$ (figure 3.28ii), on observe que, pour $j = 0.04 \text{ A.cm}^{-2}$, $\Phi_c = -4.42 \text{ W}$ et $\Phi_a = +4.39 \text{ W}$ coté anode, puis une augmentation des flux de chaleur due à l'augmentation de la source de chaleur. Φ_a est toujours positif, la température à l'électrode étant toujours supérieure à celle de la plaque d'alimentation coté anode (figure 3.13ii) tandis que Φ_c est d'abord négatif, dirigé de la plaque vers l'AME et devient positif quand le gradient de température s'inverse (figure 3.13ii). On peut noter que $\Phi_c = 0$ pour $j = 0.8 \text{ A.cm}^{-2}$. Une différence de température nulle entre l'électrode et la plaque d'alimentation coté cathode est constatée pour

une valeur légèrement plus grande, $j = 0.9 \text{ A.cm}^{-2}$ (correspondant à $T_{ec} = T_c = 62.5^\circ\text{C}$, (figure 3.13ii)).

Inversement lorsque $T_a > T_c$ (figure 3.28iii), on observe que $\Phi_c = +5.39 \text{ W}$ et $\Phi_a = -4.35 \text{ W}$ pour $j = 0.04 \text{ A.cm}^{-2}$, puis une augmentation des flux en fonction de la densité de courant. Cette fois Φ_c est toujours positif tandis que Φ_a change de signe dû à l'inversion du gradient coté anode. Ici, on note que $\Phi_a = 0$ pour $j = 0.8 \text{ A.cm}^{-2}$, et $T_{ea} = T_a = 62.5^\circ\text{C}$ pour $j = 0.8 \text{ A.cm}^{-2}$ également (figure 3.13iii).

III.2.5. Mécanismes du transfert de chaleur au sein de la pile

A l'aide des résultats obtenus pour les flux de chaleur traversant les couches poreuses Φ_a et Φ_c et de l'analyse des mécanismes du transfert de chaleur proposée dans ce paragraphe, il est possible d'identifier le mécanisme de transfert de la chaleur au sein de la pile pour les matériaux et les conditions expérimentales utilisés dans cette étude.

Puisque les grandeurs mesurées (températures et flux) sont moyennées sur toute la surface des électrodes, le transfert de chaleur est supposé unidirectionnel dans la direction perpendiculaire au plan des électrodes. Les sources de chaleur dues aux irréversibilités de la pile (surtensions aux électrodes, effet Joule dans la membrane, entropie de la réaction) sont localisées dans l'AME. Celui-ci étant supposé isotherme, les sources sont donc situées à l'interface entre les deux couches poreuses.

Trois modes de transfert de la chaleur peuvent être envisagés dans la pile : Le transfert par conduction, par advection et par changement de phase.

Le calcul du nombre de Péclet thermique, montre que le transfert de chaleur par advection, c'est-à-dire un transfert par l'intermédiaire du mouvement des phases gazeuses et liquides, peut être négligé (à cause des faibles vitesses des fluides) en comparaison du transfert de chaleur par conduction [Ram05a].

La production de chaleur due au changement de phase de l'eau peut être localisée à trois endroits dans la pile :

- (1) à l'interface entre la couche poreuse et la plaque d'alimentation (ou dans les canaux), ce qui signifie que l'eau traverse la couche poreuse en phase vapeur [Kim09],
- (2) aux électrodes, ce qui signifie que l'eau traverse la couche poreuse en phase liquide,
- (3) au sein des couches poreuses. Dans ce cas la source de chaleur peut être distribuée uniformément ou non dans l'épaisseur de la GDL.

Ces trois cas sont présentés schématiquement figure 3.29 pour un côté de la pile.

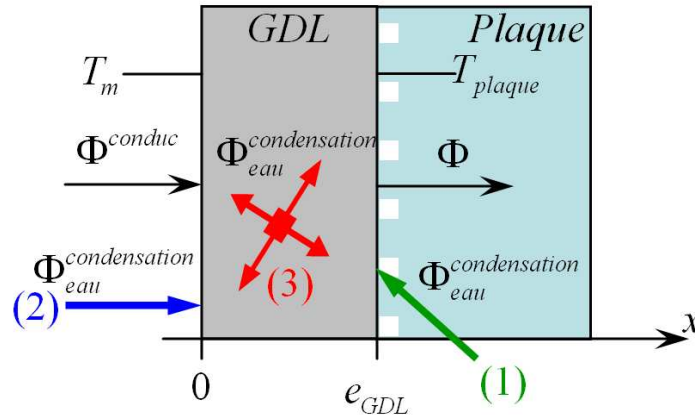


Figure 3.29 Proposition des trois localisations de la chaleur de condensation. (1) aux interfaces entre le couche poreuse et la plaque ; (2) aux électrodes ; (3) au sein de la couche poreuse

T_m est la température moyenne de l'AME et T_{plaque} celle de la plaque d'alimentation considérée.

Considérant un transfert de chaleur par conduction dans un milieu homogène en régime permanent, il est facile de calculer le champ de température 1D dans un milieu avec une source volumique de chaleur ou des sources surfaciques aux interfaces.

Trois équations différentes relient donc la différence de température ($T_m - T_{plaque}$) et les flux de chaleur (figure 3.29).

- (1) La condensation de l'eau a lieu aux interfaces entre la couche poreuses et la plaque d'alimentation :

$$T_m - T_{plaque} = \frac{e_{GDL}}{\lambda S} (\Phi - \Phi_{eau}^{condensation}) \quad (3.44)$$

- (2) La condensation de l'eau a lieu aux électrodes :

$$T_m - T_{plaque} = \frac{e_{GDL}}{\lambda S} \Phi \quad (3.45)$$

- (3) La condensation de l'eau a lieu au sein de la couche poreuse. Soit $p(x)$ la distribution de la source de chaleur au sein de la GDL. Elle vérifie :

$$S \int_0^{e_{GDL}} p(x) dx = \Phi_{eau}^{condensation} \quad (3.46)$$

L'équation de la chaleur est :

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + p(x) = 0 \quad \text{pour } 0 \leq x \leq e_{GDL} \quad (3.47)$$

La résolution, relative aux conditions limites présentées figure 3.29, donne :

$$T_m - T_{plaque} = \int_0^{e_{GDL}} \left(\int_0^z \frac{p(u)}{\lambda} du \right) dz + \frac{e_{GDL}}{\lambda S} (\Phi - \Phi_{eau}^{condensation}) \quad (3.48)$$

Si la source est uniforme :

$$T_m - T_{plaque} = \frac{e_{GDL}}{\lambda S} \left(\Phi - \frac{\Phi_{eau}^{condensation}}{2} \right) \quad (3.49)$$

pour chaque cas, les flux de chaleur et les sources vérifient $\Phi^{conduc} + \Phi_{eau}^{condensation} = \Phi$.

Pour les trois relations (3.44), (3.45) et (3.49) tout est connu mis à part la conductivité thermique effective de la couche poreuse λ et le flux chaleur par condensation de l'eau $\Phi_{eau}^{condensation}$. Il est possible de calculer $\Phi_{eau}^{condensation}$ à l'aide des flux d'eau mesurés traversant la couche poreuse. En effet, lorsque le gaz est saturé en entrée de pile ou à partir d'une longueur L_ε suivant les cas, il est clair qu'un flux d'eau positif, dirigés de l'AME vers les plaques, sort de la pile en phase liquide. Le flux de chaleur dégagée est calculé à l'aide de la chaleur latente de condensation de l'eau et $\Phi_{eau}^{condensation}$ est défini par :

$$si N^{a,c} > 0 \quad \Phi_{eau(a,c)}^{condensation} = (1 - \varepsilon_{a,c}) N^{a,c} L_v S \quad (3.50)$$

$$si N^{a,c} \leq 0 \quad \Phi_{eau(a,c)}^{condensation} = 0 \quad (3.51)$$

avec $N^{a,c}$ exprimé en $mol.m^{-2}.s^{-1}$ à l'anode ou à la cathode, $L_v = 41.6 \cdot 10^3 J.mol^{-1}$ à 60°C, la chaleur latente de changement d'état et $S = 25 \cdot 10^{-4} m^2$ la surface active de la pile.

Lorsque le flux d'eau est dirigé de la plaque vers l'AME, aucune chaleur de changement de phase n'est prise en compte.

La figure 3.30 présente la variation en fonction de la différence de température entre l'AME (T_m) et la plaque correspondante ($T_{plaque} = T_a$ ou T_c) des flux de chaleur figurant dans les équations (3.44), (3.45) et (3.49), soit :

- cas (1) : $(\Phi_{a,c} - \Phi_{a,c}^{condensation})$ (figure 3.30i),
- cas (2) : $\Phi_{a,c}$ (figure 3.30ii)
- cas (3) : $\left(\Phi_{a,c} - \frac{\Phi_{a,c}^{condensation}}{2} \right)$ (figure 3.30iii).

Les résultats obtenus pour les trois configurations thermiques sont donnés sur le même graphique.

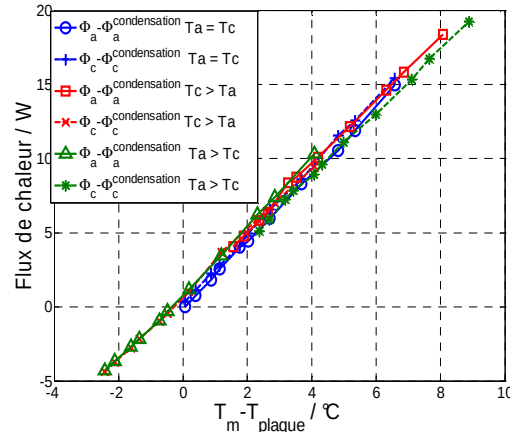
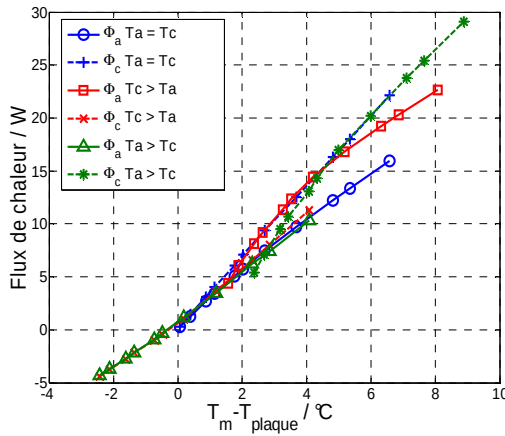
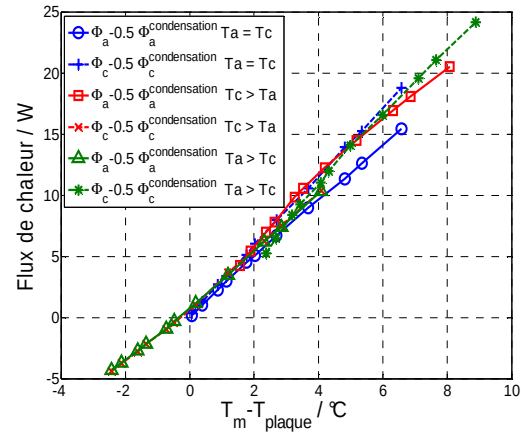

 (i) $(\Phi_a - \Phi_a^{condensation})$ et $(\Phi_c - \Phi_c^{condensation})$

 (ii) Φ_a et Φ_c

 (iii) $\left(\Phi_a - \frac{\Phi_a^{condensation}}{2}\right)$ et $\left(\Phi_c - \frac{\Phi_c^{condensation}}{2}\right)$

Figure 3.30 Variation des différents flux de chaleur considérés en fonction de la différence de température mesurée entre l'AME et la plaque face à elle pour les trois configurations thermiques.

On observe sur la figure 3.30i, que l'ensemble des résultats obtenus pour les trois configurations thermiques se rejoignent en une seule droite démontrant une relation quasi linéaire entre le flux de chaleur et la différence de température. Ce comportement linéaire n'est pas observé pour les autres cas.

Lorsque l'on trace Φ_a et Φ_c en fonction de $(T_m - T_{plaque})$, on observe une différence entre les flux de chaleur mesurés pour les trois configurations thermiques à partir de $(T_m - T_{plaque})$ égale environ à 2°C (figure 3.30ii). Sur la figure 3.30iii, la différence s'observe pour $(T_m - T_{plaque}) \geq 4^\circ\text{C}$.

La figure 3.30 suggèrent donc trois conclusions :

- Premièrement, la relation linéaire entre $(\Phi_{a,c} - \Phi_{a,c}^{condensation})$ et $(T_m - T_{plaque})$ (figure 3.30i) mais non linéaire pour les autres cas (figure 3.30ii et figure 3.30iii), tend à prouver qu'il n'y a pas de source de chaleur au sein de la GDL, les résultats obtenus étant en accord avec le cas (1) (figure 3.29). Par conséquent, l'eau sont transportée sous forme vapeur dans les couches poreuses subissant une condensation à l'interface entre la GDL et la plaque d'alimentation (ou dans les canaux).

- Deuxièmement, ils confirment que la chaleur (somme des irréversibilités) est transférée par conduction dans les couches poreuses.

- Troisièmement, la conductivité thermique effective des couches poreuses semble être la même à l'anode et à la cathode (superposition des courbes à l'anode et à la cathode - figure 3.30i). Dans un sens ce n'est pas surprenant car les matériaux sont identiques de chaque côté des électrodes, mais de l'autre, la conductivité thermique de l'hydrogène étant 7 fois supérieure à celle de l'air, une conductivité thermique différente côté anode et cathode pourrait être possible.

III.2.6. Estimation *in-situ* de la conductivité thermique au sein des couches poreuses

La figure 3.30i nous permet, finalement, d'estimer la résistance thermique équivalente de la couche poreuse. Dans le cas d'un transfert unidirectionnel de la chaleur par conduction et avec des propriétés constantes, la différence de température et le flux de chaleur sont reliés par la résistance thermique de conduction :

$$R = \frac{T_m - T_{plaque}}{\phi_{a,c}^{conduc}} \quad (3.52)$$

$$\text{avec } \Phi_{a,c}^{conduc} = (\Phi_{a,c} - \Phi_{a,c}^{condensation}).$$

R est donné par :

$$R = \frac{e_{GDL}}{\lambda S} \quad (3.53)$$

avec λ la conductivité thermique effective des couches poreuses.

Cette conductivité est effective car R ne prend pas en compte seulement la conduction au sein de la GDL, mais aussi les résistances de contact entre les différents matériaux et les résistances de constriction pouvant exister entre les couches poreuses et les plaques

d'alimentation (le contact thermique se faisant sous la dent, localement les lignes de flux ne sont plus droites ce qui donne une résistance thermique additionnelle).

La valeur de la résistance est estimée à partir de la droite des moindres carrés passant par tous les points expérimentaux (figure 3.30i). L'inverse de la pente de la droite nous permet d'obtenir la résistance *in-situ* suivante :

$$R = 0.47 \pm 0.07 \text{ K.W}^{-1} \quad (3.54)$$

La conductivité thermique équivalente des couches poreuses calculée avec une épaisseur $e_{GDL} = 290 \mu\text{m}$ est donc :

$$\lambda = 0.25 \pm 0.04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (3.55)$$

Une valeur très proche est mesurée par Burheim et al. [Bur10a] pour une couche poreuse Sigracet GDL 10 BA ($210 \mu\text{m}$ d'épaisseur) en condition sèche et pour une compression exercée à une pression de 4.6 bars. A partir de mesures de température à l'interface membrane/électrode, Vie et Kjelstrup [Vie04] obtiennent une conductivité de $0.2 \pm 0.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les couches poreuses. Des mesures *ex-situ* ont été effectuées par différentes équipes. Ramousse et al. [Ram08] mesurent une conductivité thermique pour une couche poreuse de $420 \mu\text{m}$ de $0.34 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 20°C en condition sèche et Karimi et al. [Kar10] obtiennent des valeurs comprises entre 0.25 et $0.52 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 70°C pour une couche poreuse munie d'une MPL en fonction de la compression appliquée. A titre de comparaison, une liste des conductivités de différents éléments pouvant se trouver au sein d'une couche poreuse pour une pile en fonctionnement sont données ci-dessous :

$\lambda_{\text{eau}} (\text{liq}, 60^\circ\text{C}) = 0.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\lambda_{\text{eau}} (\text{vap}, 100^\circ\text{C}) = 0.024 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\lambda_{\text{H}_2} (60^\circ\text{C}) = 0.21 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\lambda_{\text{Air}} (\text{sec}, 60^\circ\text{C}) = 0.03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\lambda_{\text{carbone}} = 128 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\lambda_{\text{téflon}} = 0.25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

La valeur obtenue dans cette étude est très en deçà de la conductivité thermique du carbone pur ; elle est inférieure à celle de l'eau liquide, elle est égale à celle du PTFE seul, et très supérieure à celle de la vapeur d'eau.

III.2.7. Flux de chaleur par conduction dans les couches poreuses pour le cas référent

Le mécanisme de transfert de chaleur ayant été identifié, il est intéressant de regarder la variation du flux de chaleur par conduction corrigé de la chaleur de condensation de l'eau au

niveau de la plaque d'alimentation côté anode et côté cathode $\Phi_{a,c}^{conduc} = (\Phi_{a,c} - \Phi_{a,c}^{condensation})$ en fonction de la densité de courant.

La figure 3.31 présente les variations de ces flux de chaleur Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc} en fonction de la densité de courant pour les trois configurations thermiques.

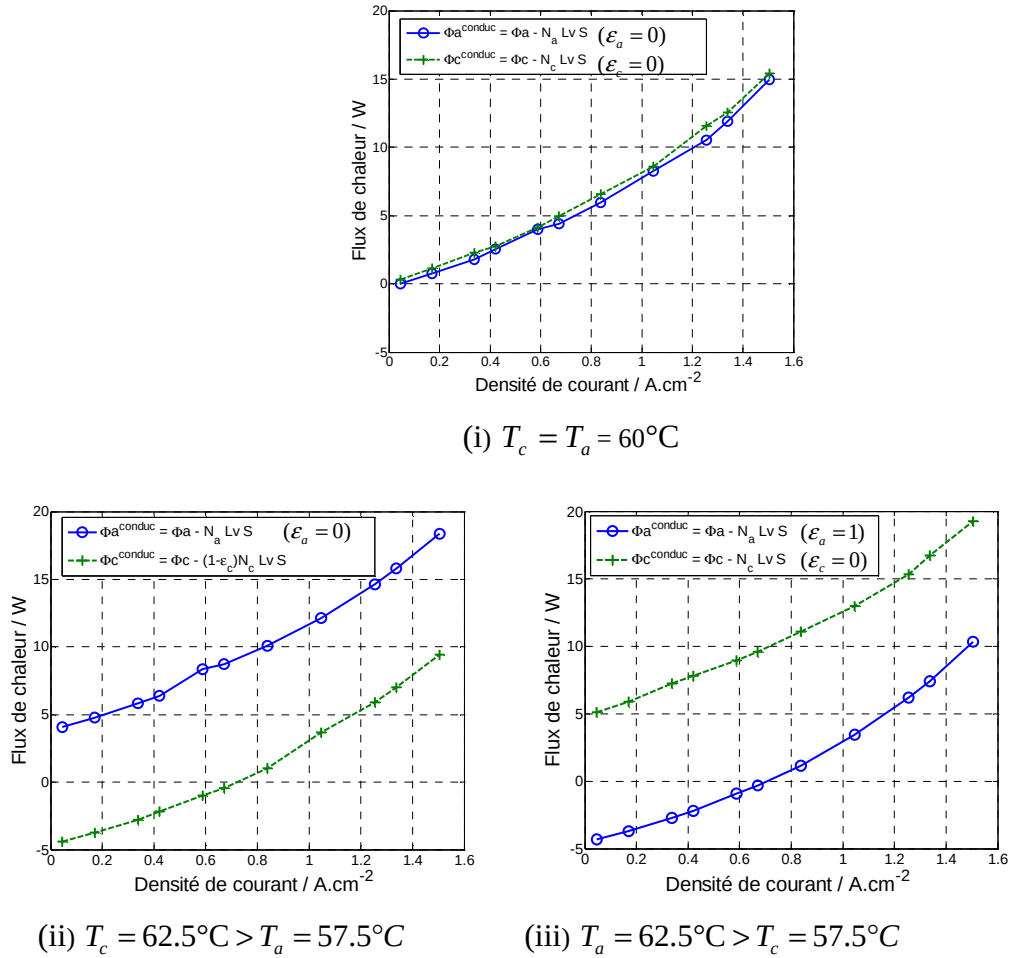


Figure 3.31 Flux de chaleur à l'anode et à la cathode pour 3 configurations thermiques en fonction de la densité de courant.

On peut remarquer, lorsque $T_a = T_c$ (figure 3.31i), que Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc} sont identiques. On observe une augmentation du flux de chaleur traversant la couche poreuse à l'anode et à la cathode atteignant 15 W pour une densité de courant de 1.5 A.cm⁻². Comme mentionné précédemment, un flux Φ_c supérieur à Φ_a est mesuré (figure 3.28i). Cette supériorité est due à un flux d'eau plus important à la cathode qu'à l'anode et non, comme on pourrait le penser, à une source de chaleur plus importante à la cathode. En s'affranchissant de la chaleur apportée par la condensation du flux d'eau, le transfert de chaleur devient parfaitement symétrique : une quantité égale de chaleur sort côté anode et cathode.

Lorsque $T_c > T_a$ (figure 3.31ii) et $T_a > T_c$ (figure 3.31iii), la variation de Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc} est quasiment la même avec toutefois un écart constant entre les deux flux.

Plus précisément, lorsque $T_c > T_a$ (figure 3.31ii), Φ_a^{conduc} est toujours positif et atteint 18 W à $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$. Φ_c^{conduc} est d'abord négatif, la température de l'électrode est inférieure à T_c puis devient positif à cause de l'augmentation de la température de l'électrode avec la densité de courant.

Lorsque $T_a > T_c$ (figure 3.31iii), Φ_c^{conduc} est cette fois-ci positif et atteint 19 W pour $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$. Φ_a^{conduc} est d'abord négatif puis devient positif à partir de $j = 0.8 \text{ A.cm}^{-2}$.

III.2.8. Mesure de la température à l'électrode avec les fluxmètres

Les mécanismes du transfert de chaleur dans la pile peuvent être résumés à l'aide d'un schéma électrique équivalent (figure 3.32).

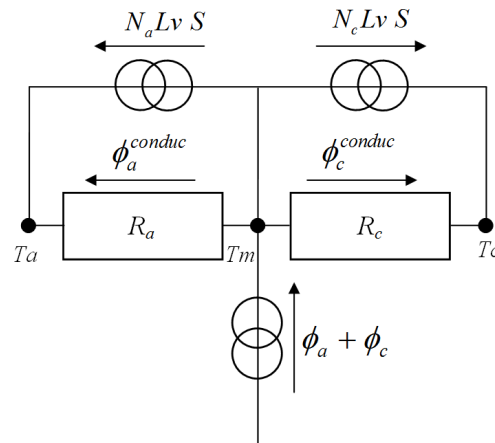


Figure 3.32 Modèle thermique de la pile

Dans cette modélisation, l'assemblage membrane électrodes est isotherme (T_m est la moyenne entre la température mesurée à l'anode T_{e_a} et à la cathode T_{e_c}). En effet les mesures de température (paragraphe III.1.4) ont permis de montrer que la résistance thermique de l'AME est faible devant les résistances thermiques des couches poreuses R_a et R_c . La source de chaleur totale produite au sein de l'AME, égale à $(\Phi_a + \Phi_c)$ est transportée dans les couches poreuses par conduction (Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc}), et par le flux d'eau vapeur produit qui va venir condenser au niveau des plaques du fait de la présence de gaz saturés. Pour rappel, un flux d'eau dirigé du canal vers l'AME n'est pas associé à une source de chaleur de ce côté de la pile, son apport étant comptabilisé dans le flux sortant de l'autre côté.

A partir du modèle thermique simple développé, on peut montrer qu'il est possible de déterminer la température de l'assemblage membrane électrode (T_m) en mesurant seulement les flux de chaleur et d'eau au sein d'une pile. En effet, d'après le modèle, T_m est reliée aux températures des plaques d'alimentation (T_a et T_c) par la relation (3.52). Pour calculer la température de l'AME, il suffit de mesurer $\Phi_{a,c}^{conduc}$ et les résistances thermiques des couches poreuses à l'anode et à la cathode, R_a et R_c . $\Phi_{a,c}^{conduc}$ est obtenu à l'aide des fluxmètres et des flux d'eau.

Il est possible d'identifier R_a et R_c séparément. Pour cela, deux points de mesure sont utilisés, ceux correspondant à $\Phi_a^{conduc} = 0$ et $\Phi_c^{conduc} = 0$. En effet, lorsque Φ_a^{conduc} est nul (figure 3.31iii), on a $T_m = T_a$. Dans ce cas,

$$R_c = \frac{T_a - T_c}{\phi_c^{conduc}} \quad (3.56)$$

Inversement, lorsque $\Phi_c^{conduc} = 0$ (figure 3.31ii), $T_m = T_c$:

$$R_a = \frac{T_c - T_a}{\phi_a^{conduc}} \quad (3.57)$$

Ce procédé permet donc d'identifier la résistance thermique des GDLs indépendamment, il suffit d'imposer deux configurations thermiques inverses ($T_c > T_a$ et $T_a > T_c$) et de mesurer, pour la même expérience, les flux de chaleur corrigés par les densités de flux d'eau Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc} . Une fois les résistances identifiées, T_m peut être calculée à l'aide de l'équation (3.52).

A l'aide de ce modèle thermique simple il est donc possible de déterminer la température moyenne de l'AME à partir seulement, des fluxmètres et des mesures de flux d'eau en faisant attention aux corrections apportées aux flux mesurés.

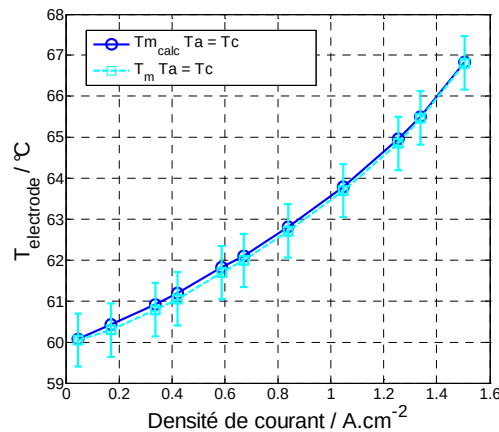


Figure 3.33 Comparaison de la température T_m mesurée avec les fils de platine et celle calculée à l'aide de l'identification des résistances des GDLs T_{mcalc} pour la configuration $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$.

La figure 3.33 montre un très faible écart entre la température de l'AME, T_m mesurée avec les fils de platine et la température calculée, à l'aide de l'équation 3.52, par l'identification des résistances des GDLS à l'aide de la mesure des fluxmètres pour la configuration thermique $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$.

L'identification de la température de l'AME, T_m à l'aide fluxmètres est donc un moyen pratique et consistant, et elle sera utilisée (dans le chapitre IV) pour un assemblage de pile utilisant des couches poreuses sans MPL (GDL BA). En effet pour ce cas, il a été impossible d'obtenir des mesures de températures aux électrodes cohérentes et reproductibles avec les fils de platine.

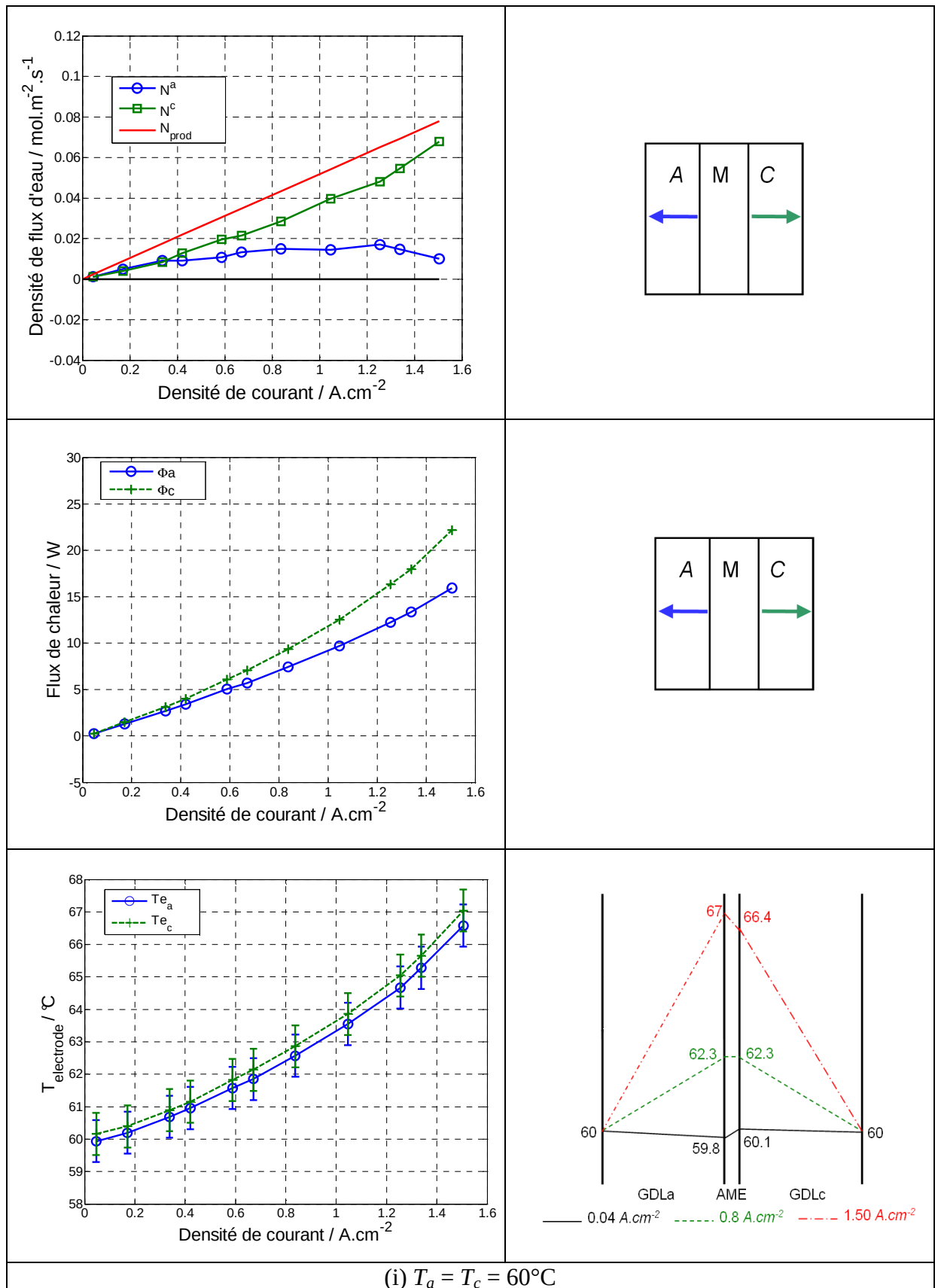
III.3. Synthèse des résultats sur les températures, flux de chaleur et flux d'eau

Cette partie propose la synthèse des résultats obtenus sur la mesure des flux d'eau, des flux de chaleur et de la température des électrodes dans le cas référent pour les trois configurations thermiques.

On observe, lorsque $T_a = T_c$ (figure 3.34), que les flux d'eau et les flux de chaleur sont toujours positifs, dirigés de l'électrode vers le canal quelle que soit la densité de courant. Ces deux flux augmentent avec la densité de courant en accord avec l'élévation de température aux électrodes.

Lorsque $T_c > T_a$ (figure 3.35), l'adéquation entre les flux d'eau de chaleur et le champ de température est aussi présente. La seule différence provient du changement de direction du flux d'eau s'opérant à $j = 0.7 \text{ A.cm}^{-2}$ alors que pour le flux de chaleur, celui-ci se fait pour $j = 0.8 \text{ A.cm}^{-2}$.

Lorsque $T_a > T_c$ (figure 3.36), les signes des flux d'eau et de chaleur ne coïncident pas pour toutes les densités de courant. En effet le flux d'eau est toujours négatif, dirigé du canal vers l'électrode, quelle que soit la densité de courant alors que le flux de chaleur change de direction due à l'inversion du gradient de température lorsque la densité de courant augmente. L'objectif de la partie modélisation de cette étude (chapitre V) est d'apporter des éléments de compréhension à ces observations expérimentales.



(i) $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$
 Figure 3.34 Comparaison des flux d'eau, de chaleur et des températures des électrodes en fonction de la densité de courant pour $T_a = T_c = 0$

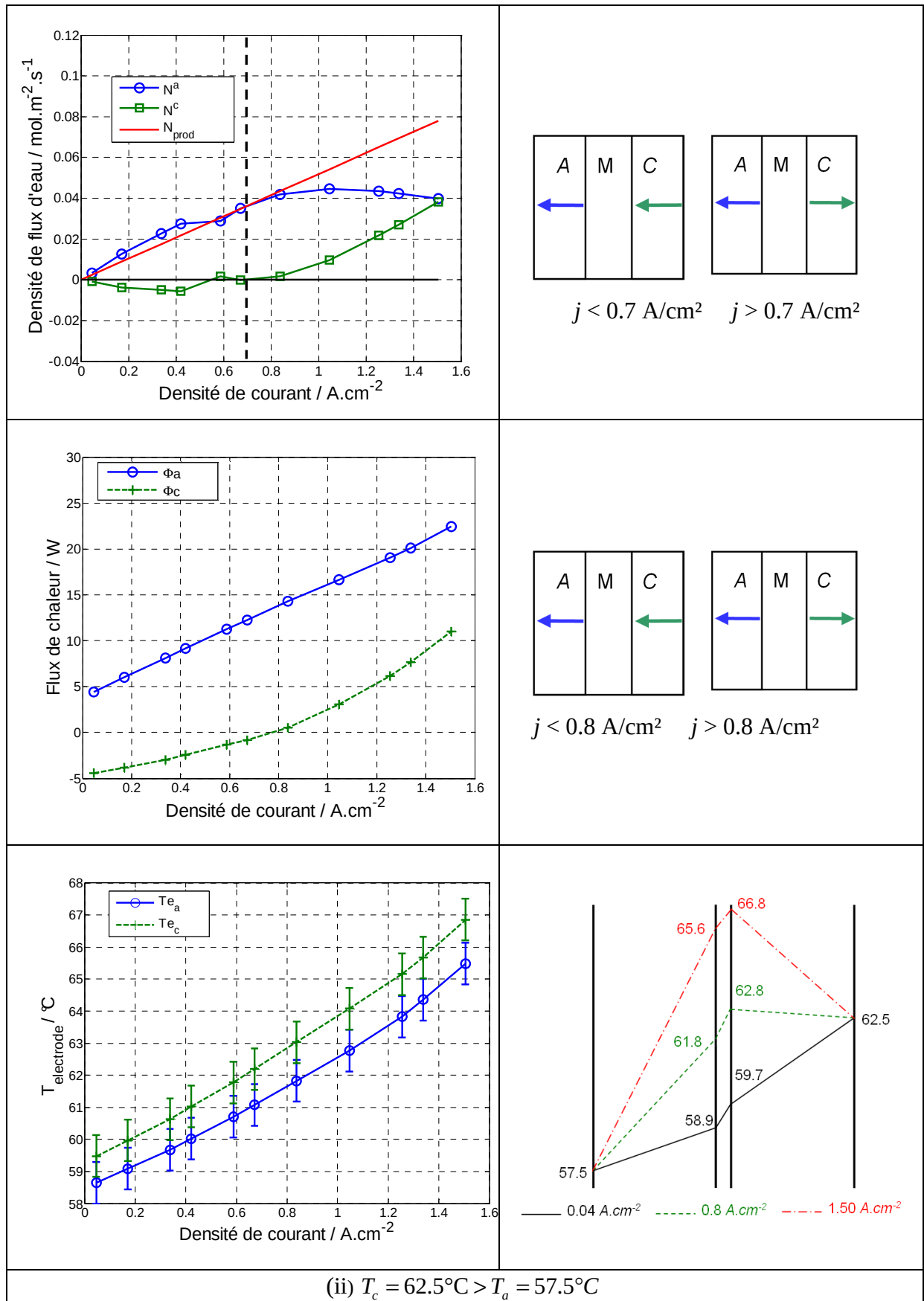


Figure 3.35 Comparaison des flux d'eau, de chaleur et des températures des électrodes en fonction de la densité de courant pour $T_c > T_a$

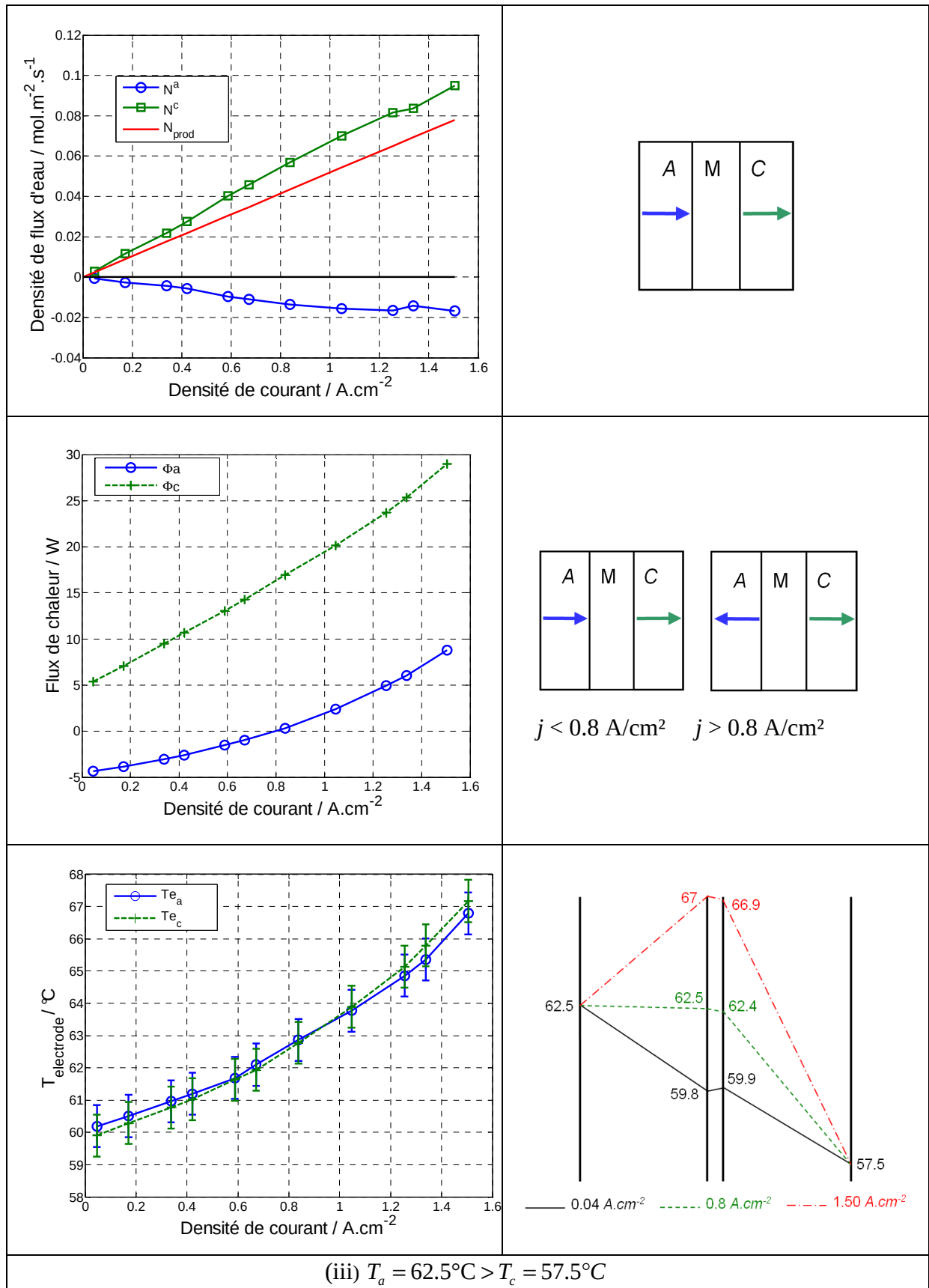


Figure 3.36 Comparaison des flux d'eau, de chaleur et des températures des électrodes en fonction de la densité de courant pour $T_a > T_c$

III.4. Conclusion

Des mesures de températures au cœur de la pile à combustible pour l'assemblage référent ont été effectuées, utilisant des fils de platine insérés à l'interface électrode/MPL. Il a été vérifié par des mesures de flux d'eau et des courbes de polarisation que ces fils étaient non intrusifs pour le fonctionnement de la pile. La variation de la température des électrodes en fonction de la densité de courant a été mesurée pour 3 configurations thermiques des plaques d'alimentations. Une élévation maximale de température de 7°C entre l'électrode et la plaque d'alimentation a été obtenue à une densité de courant de 1.5 A.cm^{-2} , démontrant l'existence de forts gradients de températures (30 K.mm^{-1} au maximum) dans une pile en fonctionnement.

Des mesures simultanées de flux d'eau et de chaleur ont permis d'affirmer et de valider, quelle que soit la température des plaques d'alimentation, un modèle thermique simple considérant un transfert par conduction à travers la couche poreuse et un transfert de chaleur par changement de phase de la vapeur d'eau au niveau des plaques d'alimentation. Le seul paramètre thermique de ce modèle est la conductivité thermique effective estimée *in-situ* à une valeur de $0.25 \pm 0.04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ces résultats sont valables pour les matériaux et conditions expérimentales utilisées dans cette étude. Pour fermer le problème, un modèle de transferts couplés de chaleur et de masse est développé chapitre V afin d'expliquer les flux d'eau mesurés et le partage d'eau côté anode et cathode.

ANNEXE

A3.1. Détails des enthalpies standards de formation utilisées pour le bilan enthalpique

Le bilan enthalpique réalisé (Eq. 3.12) dans ce chapitre fait intervenir les enthalpies standard de formation des différents flux des espèces entrants et sortants de la pile. Cette annexe présente un tableau des expressions utilisées pour calculer ces enthalpies (Tableau 3.1).

Enthalpie standard de formation prise à la température T ($T = T_{surch}$, T_a ou T_c) / $J.mol^{-1}$	Capacité calorifique / $J.g^{-1}.K^{-1}$ (on suppose Cp constant en fonction de la température)
$h_{H_2}(T) = Cp_{H_2} M_{H_2} (T - 25)$	$Cp_{H_2} (77^\circ C) = 14.436$
$h_{O_2}(T) = Cp_{O_2} M_{O_2} (T - 25)$	$Cp_{O_2} (25^\circ C) = 0.92$
$h_{N_2}(T) = Cp_{N_2} M_{N_2} (T - 25)$	$Cp_{N_2} (25^\circ C) = 1.041$
$h_{H_2O_{vap}}(T) = \Delta h_{vap}^0 + Cp_{H_2O_{vap}} M_{H_2O} (T - 25)$ avec $\Delta h_{vap}^0 = -241.8 \cdot 10^3$ à $25^\circ C$	$Cp_{H_2O_{vap}} (100^\circ C) = 2.03$
$h_{H_2O_{liq}}(T) = \Delta h_{liq}^0 + Cp_{H_2O_{liq}} M_{H_2O} (T - 25)$ avec $\Delta h_{liq}^0 = -285.8 \cdot 10^3$ à $25^\circ C$	$Cp_{H_2O_{liq}} (60^\circ C) = 4.179$

Tableau 3.1 Propriétés physiques utilisées pour le bilan enthalpique

Chapitre 4 Influence des paramètres expérimentaux

IV.1. Reproductibilité du montage expérimental.....	97
IV.1.1. Reproductibilité de la courbe de polarisation	97
IV.1.2. Reproductibilité des mesures de densités de flux d'eau	98
IV.1.3. Reproductibilité des mesures de température aux électrodes	100
IV.1.4. Reproductibilité des mesures de flux de chaleur	103
IV.1.5. Comparaison des résistances thermiques équivalentes : mesure de la conductivité thermique des couches poreuses	104
IV.1.6. Conclusion sur la reproductibilité des mesures.....	105
IV.2. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène	105
IV.2.1. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur les performances de la pile : courbe de polarisation	106
IV.2.2. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur les densités de flux d'eau.....	107
IV.2.3. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur la température moyenne des électrodes.....	109
IV.2.4. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur le flux de chaleur	111
IV.2.5. Comparaison des résistances thermiques équivalentes lorsque de l'hydrogène sec entre dans la pile.....	112
IV.2.6. Conclusion sur l'influence de l'humidité relative de l'hydrogène.....	113
IV.3. Influence de l'épaisseur de la GDL	113
IV.3.1. Influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur les performances de la pile : courbe de polarisation	114
IV.3.2. Influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur les densités de flux d'eau.....	115
IV.3.3. Influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur la température des électrodes....	117
IV.3.4. Influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur les flux de chaleur.....	118
IV.3.5. Comparaison des résistances thermiques équivalentes entre une couche poreuse fine (BC) et épaisse (ref)	119
IV.3.6. Conclusion sur l'influence de l'épaisseur de la couche poreuse.....	121
IV.4. Influence de la présence de la couche microporeuse (MPL)	122
IV.4.1. Influence de la présence d'une MPL sur les performances de la pile : courbe de polarisation	122

IV.4.2. Influence de la présence d'une MPL sur les densités de flux d'eau	124
IV.4.3. Influence de la présence d'une MPL sur les flux de chaleur	125
IV.4.4. Estimation de la température moyenne de l'AME à l'aide des fluxmètres	127
IV.4.5. Conclusion sur l'influence de la couche microporeuse	128
IV.5. Influence de la géométrie des canaux : serpent	129
IV.5.1. Influence de la géométrie des canaux sur les performances de la pile	129
IV.5.2. Influence de la géométrie des canaux sur les densités de flux d'eau	130
IV.5.3. Conclusion sur l'influence de la géométrie des canaux	131
IV.6. Résumé de l'impact des différents paramètres étudiés sur la pile	132
IV.7. Conclusion	134
IV.8. Perspectives	134
A4.1 Influence de l'humidité relative de l'air avec de l'hydrogène sec	138
A4.1.1. Influence de l'humidité relative de l'air sur les performances de la pile : courbe de polarisation	138
A4.1.2. Influence de l'humidité relative de l'air sur les densités de flux d'eau	139
A4.1.3. Conclusion sur l'influence de l'humidité relative de l'air	141
A4.2. Influence de la température moyenne de la pile	141
A4.2.1. Influence de la température moyenne sur les performances de la pile : courbe de polarisation	142
A4.2.2. Influence de la température moyenne sur les densités de flux d'eau	143
A4.2.3. Conclusion sur l'influence de la température moyenne de la cellule	145
A4.3. Influence d'une différence de température des plaques d'alimentation de 20 °C pour toutes les densités de courant	145
A4.3.1. Influence d'une différence de température de 20°C sur les performances de la pile : courbe de polarisation	145
A4.3.2. Influence d'une différence de température de 20°C sur les densités de flux d'eau	146

Dans ce chapitre, l'influence de différents paramètres expérimentaux sur le transfert de chaleur et le transport d'eau est étudiée. Préalablement, la reproductibilité du montage expérimental est analysée notamment pour les mesures de températures à l'électrode. En effet, les fils de platine utilisés pour la mesure de température sont placés à la main, leur longueur et leur positionnement sur l'électrode peuvent donc varier. La mesure de température étant la température moyenne tout au long du fil (chapitre III), il est intéressant de regarder la reproductibilité du montage.

Tout d'abord, l'effet de l'humidité relative, sur le transport d'eau dans la pile notamment, sera exposé.

Ensuite, l'impact de l'épaisseur des couches poreuses et de la présence ou non d'une couche microporeuse sera mis en avant. En effet, une épaisseur plus importante de la couche poreuse peut correspondre à une augmentation de la résistance de transfert de matière et de chaleur. La présence ou non d'une couche microporeuse, ayant une hydrophobicité plus importante et des tailles de pores plus petites que le feutre de carbone, peut influencer elle aussi le transport de l'eau et de chaleur.

Enfin, l'influence de la géométrie des canaux a été observée à l'aide de plaques d'alimentation constituées soit de canaux en parallèle, soit de canaux en serpent.

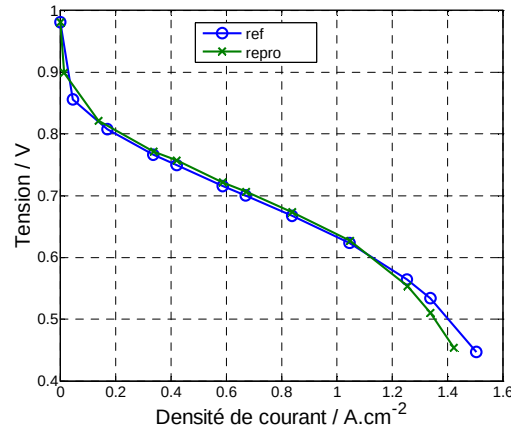
En annexe, l'influence de l'humidité de l'air, de la température moyenne de la pile et d'une différence de température plus grande de 20°C entre les plaques est présentée.

IV.1. Reproductibilité du montage expérimental

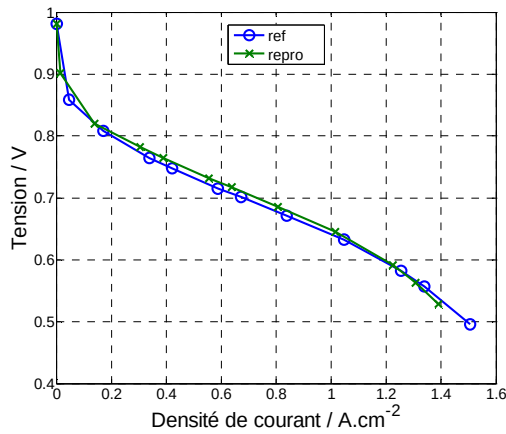
Avant de comparer l'influence de l'hydratation de l'hydrogène, de l'épaisseur des GDLs ou de l'influence de la MPL, une étude de la reproductibilité du montage expérimental a été réalisée. En effet, les fils de platine étant placés à la main, la position des fils et leur longueur peuvent différer. Pour juger de cet impact, le même assemblage expérimental que le cas référent a été réalisé. Le protocole et les paramètres expérimentaux sont identiques à ceux présentés chapitre III.

IV.1.1. Reproductibilité de la courbe de polarisation

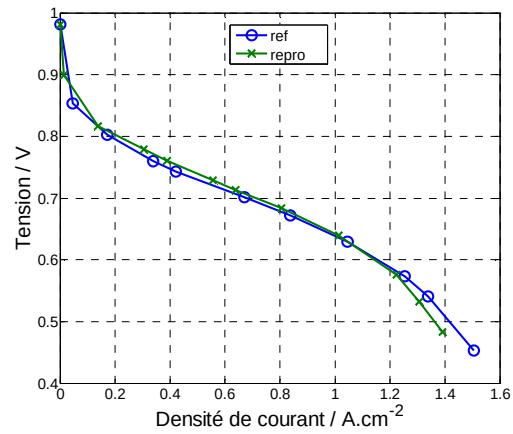
Une courbe de polarisation est d'abord réalisée pour évaluer les performances de l'assemblage et les comparer aux résultats de référence.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 4.1 Comparaison des courbes de polarisation pour le cas référent (ref) et le second montage (repro)

La figure 4.1 montre que, dans les mêmes conditions expérimentales, les performances de la pile sont les mêmes pour le cas référent (ref) et pour le second montage (repro). Une légère différence de 40 mV est mesurée à une densité de courant de 1.4 A.cm^{-2} pour $T_a = T_c$ (figure 4.1i) et $T_a > T_c$ (figure 4.1iii).

IV.1.2. Reproductibilité des mesures de densités de flux d'eau

La reproductibilité est aussi très bonne pour les mesures des densités de flux d'eau présentées figure 4.2 en fonction de la densité de courant et pour les trois configurations thermiques.

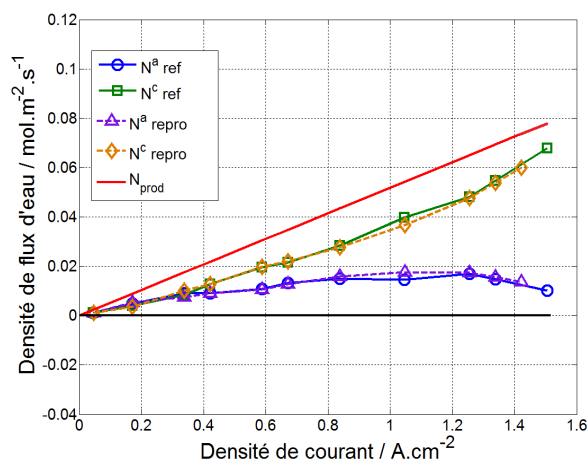
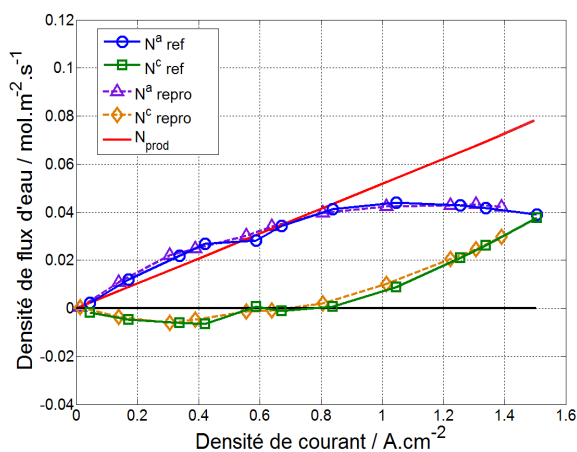
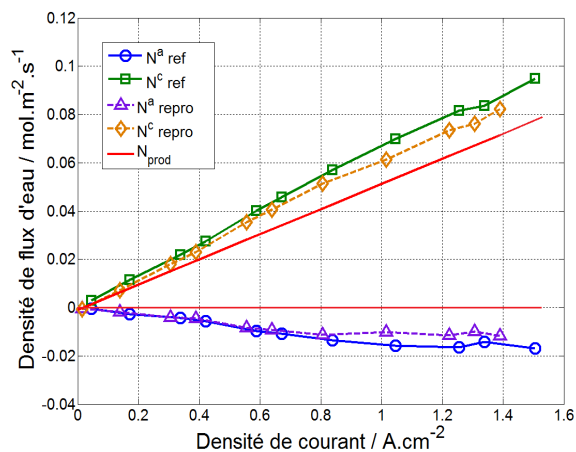

 (i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$

 (ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$

 (iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

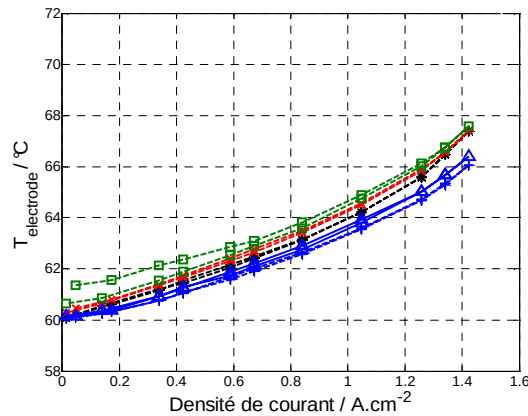
Figure 4.2 Comparaison des flux d'eau mesurés pour le cas référent (ref) et le second montage (repro)

Comme précédemment, la densité de flux d'eau traversant la couche poreuse côté anode N^a est obtenue à l'aide d'un bilan d'eau entrée-sortie au niveau du canal d'alimentation en hydrogène. On remarque que pour le second montage (repro), quelle que soit la configuration thermique, les mesures de densités de flux d'eau en fonction de la densité de courant sont très proches du cas référent (ref).

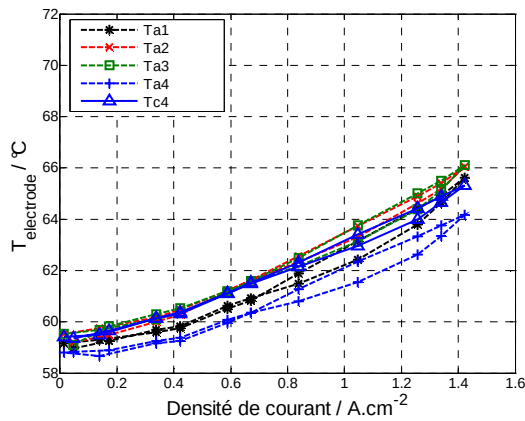
Lorsque $T_a > T_c$ (figure 4.2iii), une différence d'environ $5.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ est observée à partir de $j > 1 \text{ A.cm}^{-2}$. Cet écart peut être expliqué par la faible quantité d'eau sortant côté hydrogène pour cette configuration thermique. En effet, sur toute la durée de la mesure (13 h environ), du fait d'une température plus froide côté cathode, seulement 6 g d'eau ont été pesés côté hydrogène, ce qui peut expliquer une plus grande erreur de mesure. Celle-ci reste toutefois faible de l'ordre de $5.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

IV.1.3. Reproductibilité des mesures de température aux électrodes

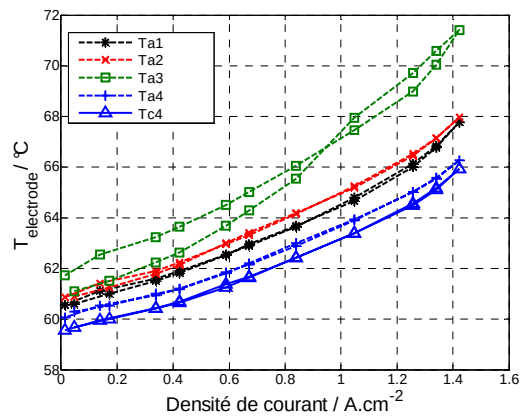
La partie délicate est, du fait de leur fragilité, la pose et la connexion des fils de platine permettant la mesure de température à l'électrode. Pour le second montage expérimental (repro), après la mise en compression, la mise à température de consigne et l'étalonnage des fils (chapitre III), cinq fils ont été conservés, quatre à l'anode, $Ta1$, $Ta2$, $Ta3$ et $Ta4$, et seulement un à la cathode, $Tc4$. Les mesures effectuées à l'aide de ces fils sont reportées figure 4.3.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 4.3 Mesures locales de la température aux électrodes en fonction de la densité de courant pour le second montage (repro)

Pour toutes les configurations thermiques, on observe une augmentation de la température en fonction de la densité de courant également mesurée précédemment. Contrairement au cas référent (figure 3.12), pour ce montage (repro), la reproductibilité en montée et descente en

densité de courant est un peu moins bonne, notamment lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.3i) et lorsque $T_a > T_c$ (figure 4.3iii) pour $Ta3$, et lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.3ii) pour $Ta1$ et $Ta4$.

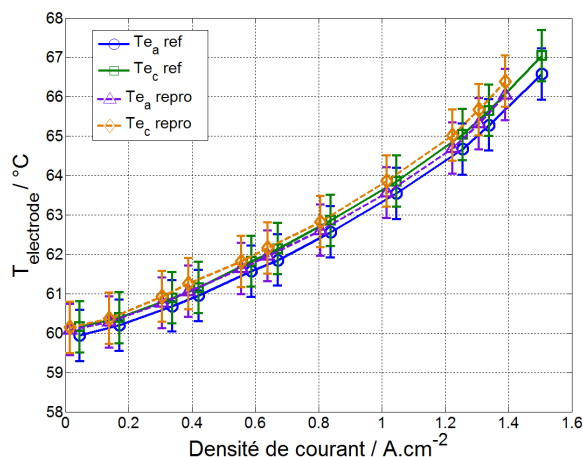
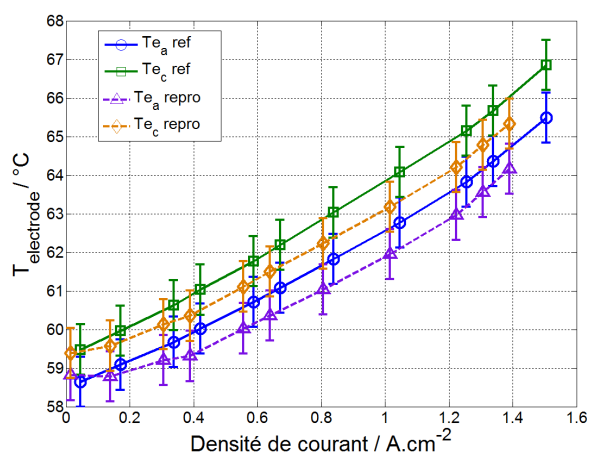
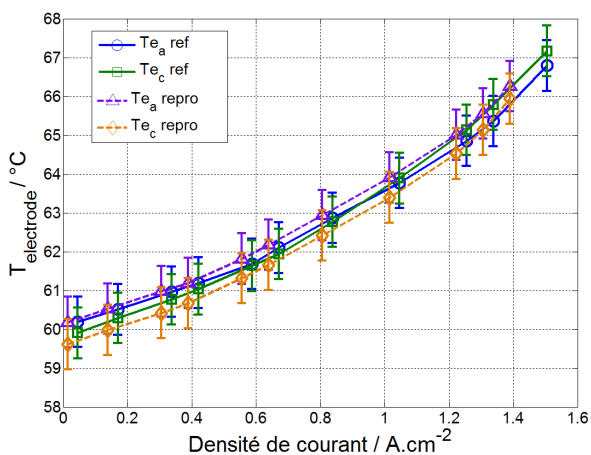
Lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.3i), un écart de 6 à 7.5 °C à $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$ entre la température des électrodes et celles des plaques est mesuré, alors que cet écart est de 5 à 8 °C pour le cas de référence. Autre différence, il a été constaté pour le cas référent que l'élévation de température proche de l'entrée hydrogène ($Ta2$) est plus importante de 2°C que celle proche de la sortie ($Ta4$). Ici, les températures moyennes des fils sur les trois premiers centimètres ($Ta1$, $Ta2$, $Ta3$) sont très proches (différence < 1°C). Seule la température à 1cm de la sortie est légèrement plus basse, à la fois côté anode $Ta4$ et côté cathode $Tc4$, variant de 60 à 66°C contre 60 à 67.5°C pour les trois autres fils.

Lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.3ii), une diminution de 1°C sur toute la gamme de densité de courant par rapport à $T_a = T_c$, est observée. Cette même diminution globale a été constatée pour le cas référent. On remarque que $Ta4$ est la température la plus basse, 64°C à $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$ alors que les autres températures sont proches de 66°C pour la même densité de courant.

Lorsque $T_a > T_c$ (figure 4.3iii), les valeurs de températures restent identiques aux températures mesurées lorsque $T_c = T_a$ (figure 4.3i) à l'exception de $Ta3$ ayant la reproductibilité la moins bonne. Le même constat a été fait pour le cas de référence. Pour $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$, une température de 68°C est mesurée en entrée hydrogène ($Ta1$ et $Ta2$), 2°C supérieure à celles en sortie hydrogène et air ($Ta4$ et $Tc4$).

On remarque qu'il est assez difficile de comparer la mesure de température de chaque fil au montage de référence précédent. Peu de fils reproductibles sont identiques en fonction des assemblages et lorsqu'ils le sont, leurs mesures diffèrent de quelques degrés (2°C max). Afin de comparer globalement les résultats obtenus sur la mesure de la température des électrodes, seuls les fils à même hauteur côté anode et cathode sont considérés. La moyenne des fils retenus donne la température moyenne de chaque électrode. Dans le cas de la seconde expérience, seuls les fils $Ta4$ et $Tc4$ sont utilisables, donc ici $Te_a = Ta4$ et $Te_c = Tc4$. Il a été choisi de reporter une incertitude de 0.65°C sur ces fils, représentative de la différence observée entre l'entrée et la sortie de pile.

La figure 4.4 compare donc les températures Te_a et Te_c pour le montage référent (ref) et le second (repro).

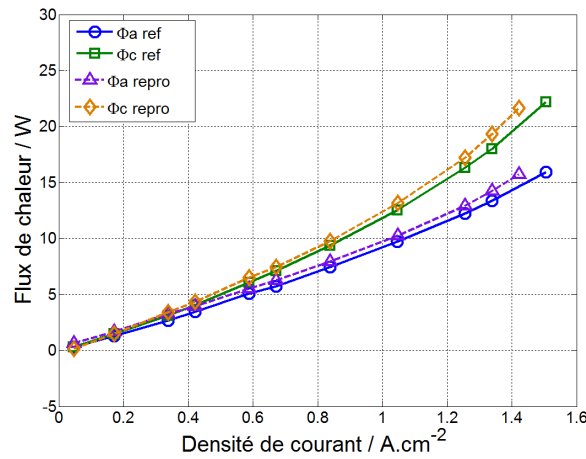

 (i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$

 (ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$

 (iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$
Figure 4.4 Mesures locales de la température aux électrodes en fonction de la densité de courant pour le second montage (repro)

On observe sur la figure 4.4 un faible écart entre la température moyenne de chaque électrode mesurée pour le montage référent (ref) et le second montage (repro). La reproductibilité est bonne pour deux configurations thermiques, lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.4i) et $T_a > T_c$ (figure 4.4iii). Comme précédemment, la différence de température aux extrémités de la membrane est très faible. Une différence de température de 1°C est toutefois mesurée entre la cathode et l'anode lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.4ii). Dans ce cas, on obtient également une température des électrodes plus petite de 0.7°C que pour le cas de référence sur toute la plage de la densité de courant. Cet écart étant constant, il peut s'apparenter à un biais de mesure. La reproductibilité des fils est donc de plus ou moins 1°C .

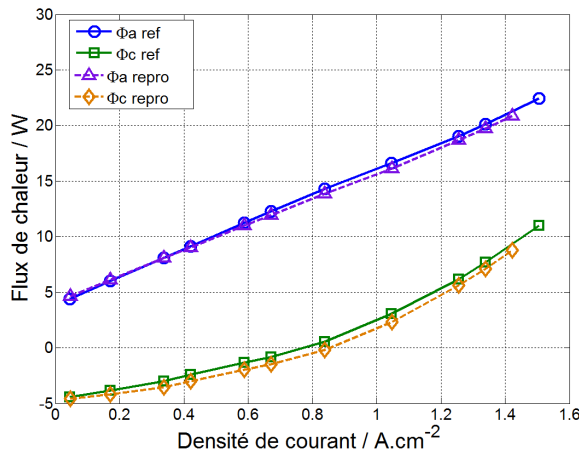
Globalement une élévation de température de 6°C de l'électrode est mesurée pour $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$. De la même manière que pour le cas de référence, les gradients de températures au sein des couches poreuses sont donc plus importants que dans la membrane.

IV.1.4. Reproductibilité des mesures de flux de chaleur

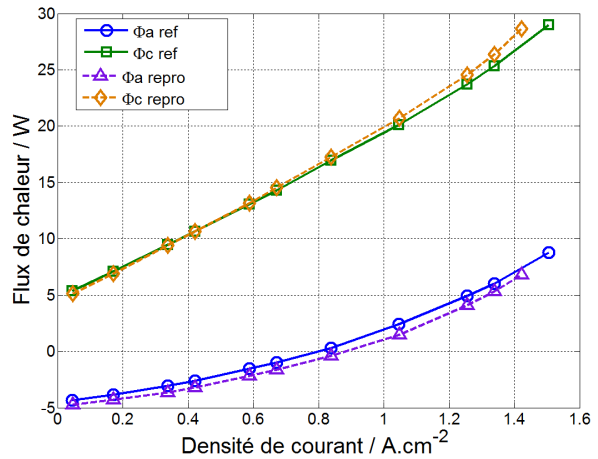
La figure 4.5 présente la reproductibilité de la mesure des flux de chaleur pour les deux montages expérimentaux. Les corrections apportées aux flux sont identiques à celles présentées au chapitre III; seules les valeurs des flux de chaleur dissipés vers l'extérieur sont différentes, l'isolation de la pile étant différente. Ici, $\Phi_{a_{ext}} = 0.65 \text{ W}$ et $\Phi_{c_{ext}} = 1.33 \text{ W}$. Pour rappel, un flux de chaleur positif correspond à un flux dirigé de l'AME vers la plaque d'alimentation.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 4.5 Comparaison des flux de chaleur pour deux montages expérimentaux identiques celui de référence (ref) et le second montage (repro)

On constate que pour les trois configurations thermiques, les flux de chaleur mesurés dans les deux expériences sont très proches.

Lorsque $T_c = T_a$ (figure 4.5i) les flux mesurés lors du second montage (repro) sont légèrement plus importants que pour le cas précédent. Une différence maximale de 2W est

mesurée pour $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$. Cet écart peut être expliqué par les moins bonnes performances de la pile lorsque $j > 1.2 \text{ A.cm}^{-2}$ (figure 4.1i). En effet une performance moindre implique une source de chaleur plus importante.

Lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.5ii) et $T_a > T_c$ (figure 4.5iii), une différence de 1 W, proche de l'incertitude de mesure, est observée pour les flux de chaleur. Comme pour le cas de référence, une inversion du flux de chaleur est constatée à $j = 0.8 \text{ A.cm}^{-2}$, côté cathode lorsque $T_c > T_a$ et côté anode lorsque $T_a > T_c$.

IV.1.5. Comparaison des résistances thermiques équivalentes : mesure de la conductivité thermique des couches poreuses

Comme précédemment, il est possible d'estimer la résistance thermique équivalente des couches poreuses définie par l'équation 3.21 dans le chapitre III. La figure 4.6 représente Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc} en fonction de la différence de température de l'AME ($T_m = (T_{e_a} + T_{e_c})/2$, moyenné pour les trois configurations) et celle de la plaque correspondante pour les trois configurations thermiques utilisées.

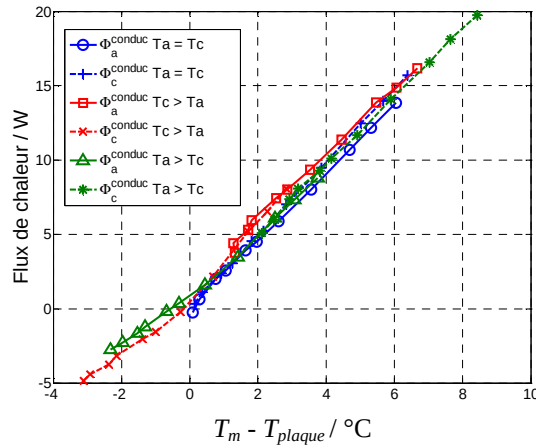


Figure 4.6 Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc} en fonction de la différence de température mesurée entre l'électrode et la plaque face à elle pour les trois configurations thermiques dans le cas du second montage

La résistance thermique équivalente pour chaque couche poreuse, à l'anode et à la cathode, calculée pour le second assemblage est égale à $0.43 \pm 0.07 \text{ K.W}^{-1}$ contrairement à une valeur de $0.47 \pm 0.07 \text{ K.W}^{-1}$ pour le cas référent. Cela conduit pour une épaisseur de GDL de $300 \mu\text{m}$, à une conductivité thermique équivalente de $0.28 \pm 0.05 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ($0.25 \pm 0.04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le cas référent). Cet écart reste faible vis-à-vis des erreurs de mesures expérimentales.

IV.1.6. Conclusion sur la reproductibilité des mesures

En résumé, on constate que la reproductibilité des assemblages est bonne que ce soit sur les performances de la pile ou la mesure des flux d'eau. Une différence un peu plus importante est relevée pour les mesures de températures. Celle-ci reste toutefois de l'ordre de $\pm 1^\circ\text{C}$ sur les températures moyennes de chaque électrode. La mesure locale de la température de l'électrode par chaque fil ne permet pas de dégager de conclusion sur le fonctionnement local de la pile. La reproductibilité des flux de chaleur est de l'ordre de $\pm 1 \text{ W}$. Les mesures simultanées de la température des électrodes, des flux de chaleur et d'eau permettent de mesurer, *in-situ*, la conductivité thermique équivalente des couches poreuses ; pour ce paramètre la reproductibilité est de l'ordre de $\pm 0.04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Les écarts de reproductibilité de l'assemblage ayant été identifiés pour toutes les grandeurs mesurées, il convient maintenant d'étudier l'influence des différents paramètres pouvant agir sur le transport d'eau et de chaleur au sein de la PEMFC.

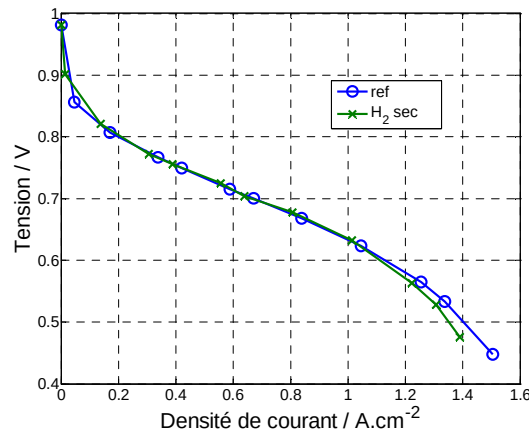
IV.2. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène

La membrane échangeuse de protons composant l'AME est bonne conductrice des protons lorsqu'elle est correctement hydratée. Lorsque les gaz réactifs entrent secs dans la pile à combustible, ils risquent d'assécher la membrane. Pour éviter cela, les gaz sont préalablement humidifiés avant d'entrer dans la pile.

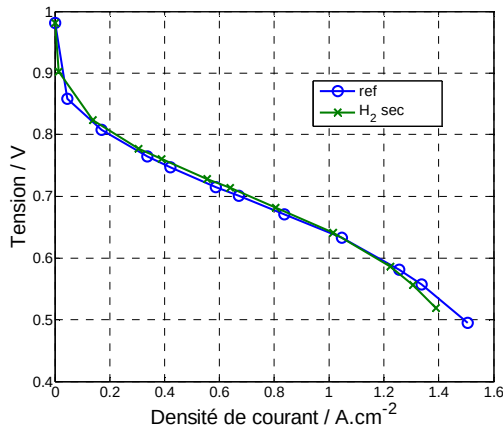
Il a donc été choisi dans cette étude, de mesurer l'influence de l'humidité relative de l'hydrogène en utilisant deux valeurs d'humidité relative 0% (hydrogène sec) ou 100% (hydrogène saturé) en entrée de pile. Fonctionner en hydrogène saturé permet de s'assurer que tout apport d'eau supplémentaire dans les canaux se fait sous forme liquide alors que l'utilisation d'hydrogène sec correspond au fonctionnement habituel des piles à combustible. Une mesure avec une humidité relative de l'air de 40% en entrée de pile et de l'hydrogène sec en entrée a été réalisée et présentée en annexe A4.1. En effet, la saturation de l'air étant moins rapide que celle de l'hydrogène, l'impact de l'humidité relative de l'air sur les performances est plus importante que celle de l'hydrogène. L'influence de la température moyenne de la pile sur le transport de l'eau est aussi présentée en annexe A4.2 pour une pile alimentée en hydrogène sec et en air saturé.

IV.2.1. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur les performances de la pile : courbe de polarisation

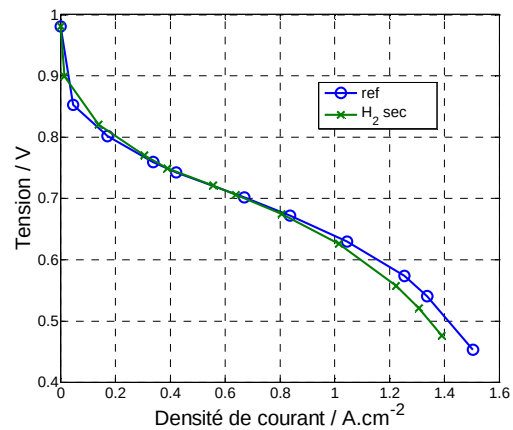
La figure 4.7 compare les courbes de polarisation obtenues dans le cas de référence, c'est-à-dire avec de l'hydrogène saturé (ref), et celles obtenues avec de l'hydrogène sec en entrée de pile (H_2 sec) pour les trois configurations thermiques utilisées.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 4.7 Comparaison des courbes de polarisation avec de l'hydrogène sec (H_2 sec) et saturé (ref)

La figure 4.7 montre que l'humidité relative de l'hydrogène a un impact très limité sur les performances électriques de la pile. Dans tous les cas, pour $j \leq 1 \text{ A.cm}^{-2}$, les courbes sont quasiment confondues. Ce n'est que pour des densités de courant supérieures à 1 A.cm^{-2} que de faibles différences sont observées pour les cas $T_a = T_c$ et $T_a > T_c$. Dans le cas $T_c > T_a$, les performances électriques identiques peuvent s'expliquer par une quantité d'eau plus

importante que pour les autres configurations thermiques qui sort côté anode (figure 4.8ii) et vient saturer l'hydrogène.

Lorsque $T_a = T_c$ et $T_a > T_c$, une quantité d'eau moins importante sort côté anode (figure 4.8i et figure 4.8iii), et l'hydrogène alors plus sec vient, notamment en entrée, assécher la membrane, (ce qui peut être vérifié par la mesure de la résistance de la membrane). Un écart de 25 mV avec la tension mesurée dans le cas de référence est constatée lorsque $T_a = T_c$ pour $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$, cet écart est obtenu à partir de $j = 1.2 \text{ A.cm}^{-2}$ lorsque $T_a > T_c$.

En résumé, l'impact de l'humidité relative de l'hydrogène sur les performances électriques de la pile reste faible. Cela peut s'expliquer en partie par le fait que la membrane utilisée a une faible épaisseur, 30 μm et donc qu'elle peut facilement être hydratée. En effet, Cai et al. [Cai06] observent un effet plus important de l'humidité relative de l'hydrogène sur la résistance de membrane et les performances de la pile lorsqu'une membrane Nafion® 115 (125 μm) est utilisée et comparée à une membrane Nafion® 112 (50 μm).

IV.2.2. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur les densités de flux d'eau

La figure 4.8 compare la mesure des densités de flux d'eau effectués pour de l'hydrogène sec (H_2 sec) et saturé (ref) en fonction de la densité de courant pour trois champs de température. Qualitativement, les évolutions de N^a et N^c en fonction de la densité de courant semblent similaires indépendamment de l'humidité de l'hydrogène en entrée, excepté pour $T_a > T_c$ (figure 4.8iii). Pour toutes les configurations thermiques, une quantité plus importante d'eau est transférée vers l'anode lorsque de l'hydrogène sec est utilisé.

Lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.8i), une densité de flux d'eau de $0.023 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$ sort côté hydrogène, contre $0.012 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour un fonctionnement en hydrogène saturé (ref). Ces résultats sont comparables à ceux de Cai et al. [Cai06] qui trouvent, dans le cas d'une membrane Nafion® 112 à 60°C, une densité de flux d'eau plus importante dirigée vers l'anode lorsque de l'hydrogène sec est utilisé. Ici, une partie de l'hydrogène sec entrant de la pile peut assécher la membrane et expliquer les baisses de performances constatées figure 4.7i.

L'effet est accentué lorsque $T_a > T_c$ (figure 4.7iii). La quantité d'eau maximale sortant côté anode est de $0.01 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour $j = 1.3 \text{ A.cm}^{-2}$. Cette quantité est donc insuffisante pour saturer l'hydrogène. Contrairement au cas de référence, N^a est donc légèrement positif.

L'hydrogène n'étant pas humidifié, une quantité d'eau supérieure à la production ne peut sortir côté cathode, N^c est très proche de la quantité d'eau produite.

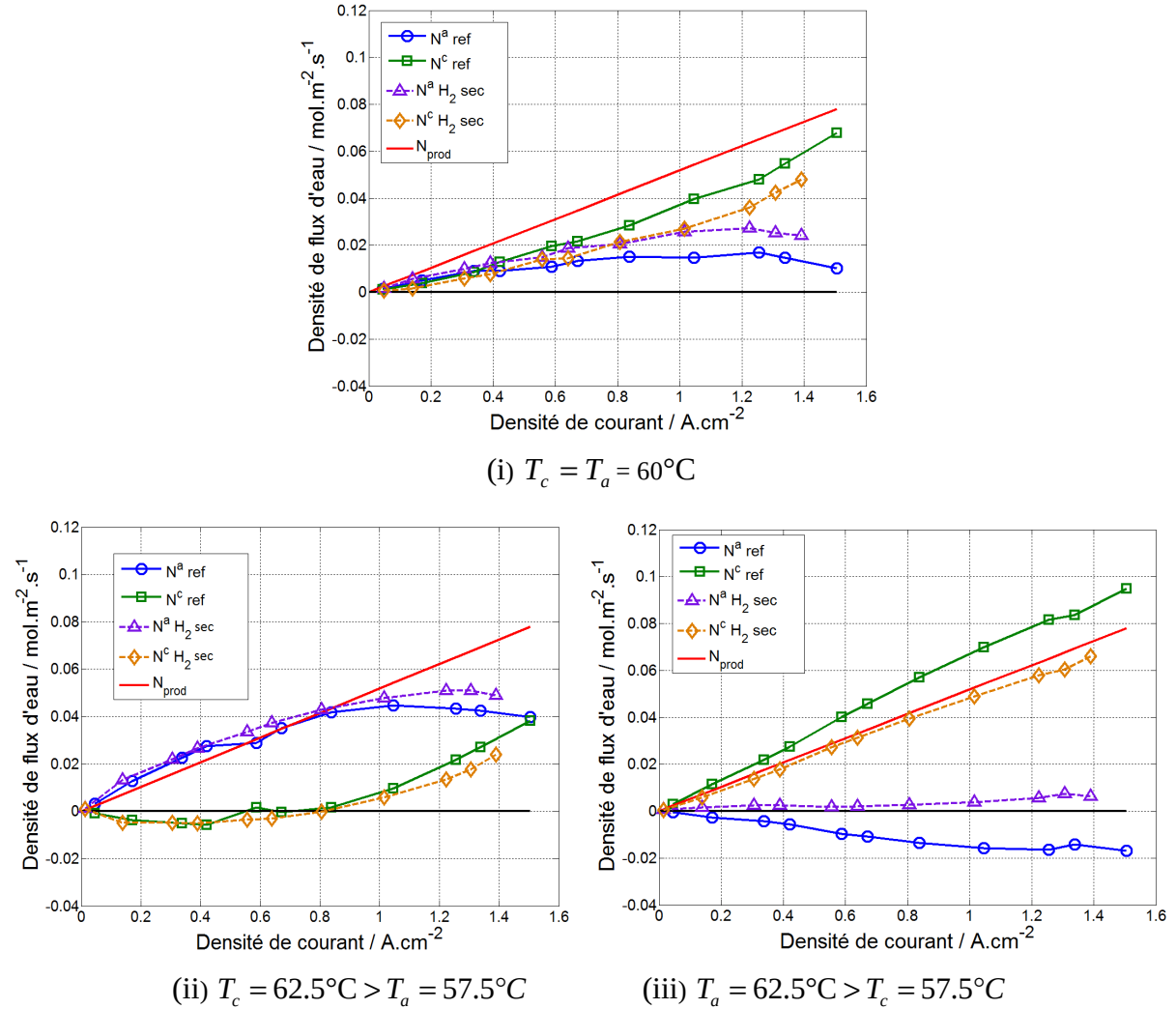
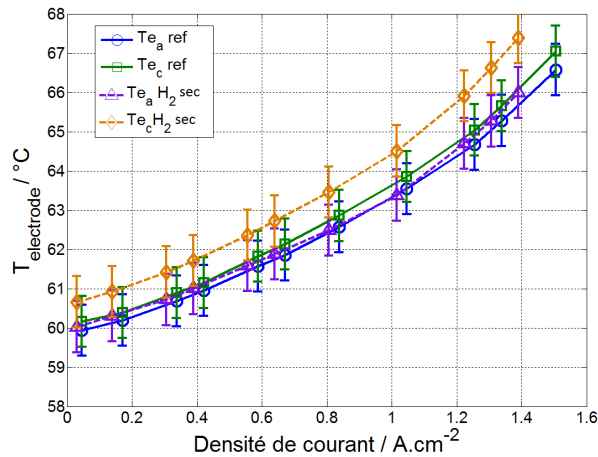


Figure 4.8 Flux d'eau traversant les couches poreuses en fonction de la densité de courant. Comparaison des résultats obtenus avec de l'hydrogène sec (H_2sec) et saturé (ref)

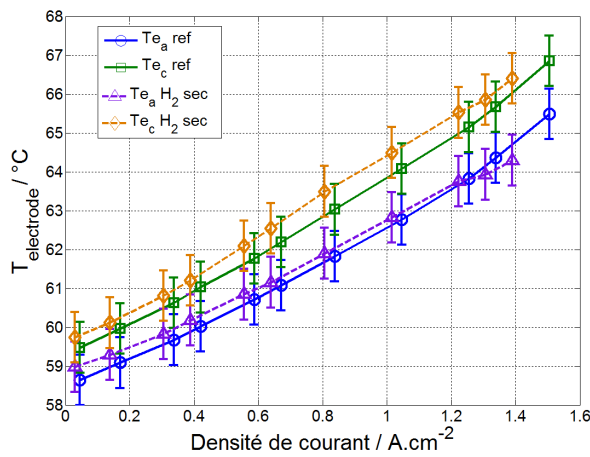
Lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.8ii), une densité de flux d'eau de $0.05 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ sort côté anode dans le cas (H_2sec) contre $0.04 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour de l'hydrogène saturé (ref) à une densité de courant de 1.4 A.cm^{-2} . Ici, la quantité d'eau sortant de la couche poreuse est suffisante pour saturer tout l'hydrogène entrant, on observe donc la même performance de pile pour de l'hydrogène sec ou saturé (figure 4.7ii).

IV.2.3. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur la température moyenne des électrodes

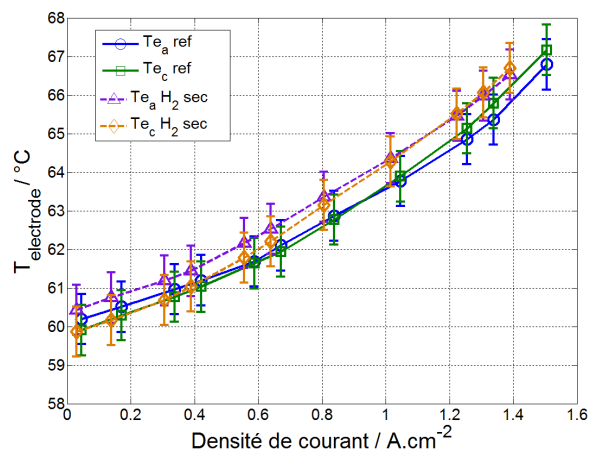
La figure 4.9 montre l'impact de l'utilisation d'hydrogène sec sur la température à l'électrode. Pour cette expérience seuls les fils $Ta4$ et $Tc4$ du précédent montage (repro) ont été utilisés. Nous les comparons aux mesures de températures obtenues dans l'expérience de référence (ref). Ici, $Te_a H_2sec = Ta4$ et $Te_c H_2sec = Tc4$ alors que $Te_a ref = (Ta3+Ta4)/2$ et $Te_c ref = (Tc3+Tc4)/2$.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 4.9 Mesure de température à l'électrode en fonction de la densité de courant. Comparaison des résultats obtenus avec de l'hydrogène sec (H_2sec) et saturé (ref)

La figure 4.9 montre que dans l'ensemble l'élévation de la température en fonction de la densité de courant est, au degré près, la même quelle que soit l'humidité relative de l'hydrogène et la configuration thermique des plaques d'alimentation. La température des

électrodes lors de l'utilisation d'hydrogène sec est légèrement supérieure de 0.5 à 1°C à celle du cas de référence. Cette valeur reste donc dans la limite de reproductibilité de l'assemblage.

Dans le cas de l'hydrogène sec, on pourrait s'attendre à des phénomènes de condensation, d'évaporation, de sorption et désorption aux électrodes plus importants que dans le cas saturé et donc à des différences de température plus flagrantes, notamment à l'anode. Afin de montrer si les effets de ces phénomènes aux électrodes sont mesurables, on peut en calculer un ordre de grandeur. On observant que la différence d'enthalpie due à la sorption de l'eau à l'électrode est proche de la chaleur latente, on peut calculer la densité de flux de chaleur à l'anode en fonction du flux d'eau traversant la membrane (Eq. 4.1) dans le cas où toute l'eau traversant la membrane vient s'évaporer dans l'hydrogène. On peut relier cette densité de flux de chaleur à une différence de température en connaissant la conductivité thermique de la membrane (Eq. 4.2).

$$\varphi = -N_a^{\max} L_v \quad (4.1)$$

$$\Delta T = \varphi \frac{e_m}{\lambda_m} \quad (4.2)$$

avec $N_a^{\max} = 0.05 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $L_v = 41.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $e_m = 50 \text{ }\mu\text{m}$ et $\lambda_m = 0.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [Hwa06].

En prenant le flux d'eau maximal qui traverse la membrane égal à $0.05 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ lorsque $T_c > T_a$, on obtient une baisse de température maximale de 0.2°C ce qui reste faible vis-à-vis de la précision de mesure. Reucroft et al. [Reu02] calculent eux une source de chaleur due à l'adsorption de la vapeur d'eau à la surface de la membrane légèrement supérieure à la chaleur latente de changement de phase égale à 44.7 kJ.mol^{-1} pour une teneur en eau inférieure à cinq. Selon leurs mesures, aucune source (ou puits) n'est obtenue pour une teneur en eau supérieure à cinq. Cela est en accord avec un autre travail qui montre une faible interaction entre la membrane et l'eau pour une teneur en eau de la membrane supérieure à trois [Kre97]. Considérer donc des phénomènes de sorption/désorption plus ou moins importants pour l'utilisation d'un hydrogène sec en entrée n'a que peu d'impact sur la mesure de température sur la surface de l'AME.

IV.2.4. Influence de l'humidité relative de l'hydrogène sur le flux de chaleur

La figure 4.10 présente l'impact de l'humidité relative de l'hydrogène sur les flux de chaleur. Une correction de 1.25 W pour $\Phi_{a_{ext}}$ et 2.14 W pour $\Phi_{c_{ext}}$ a été effectuée pour prendre en compte l'effet des pertes vers l'extérieur pour une alimentation en hydrogène sec.

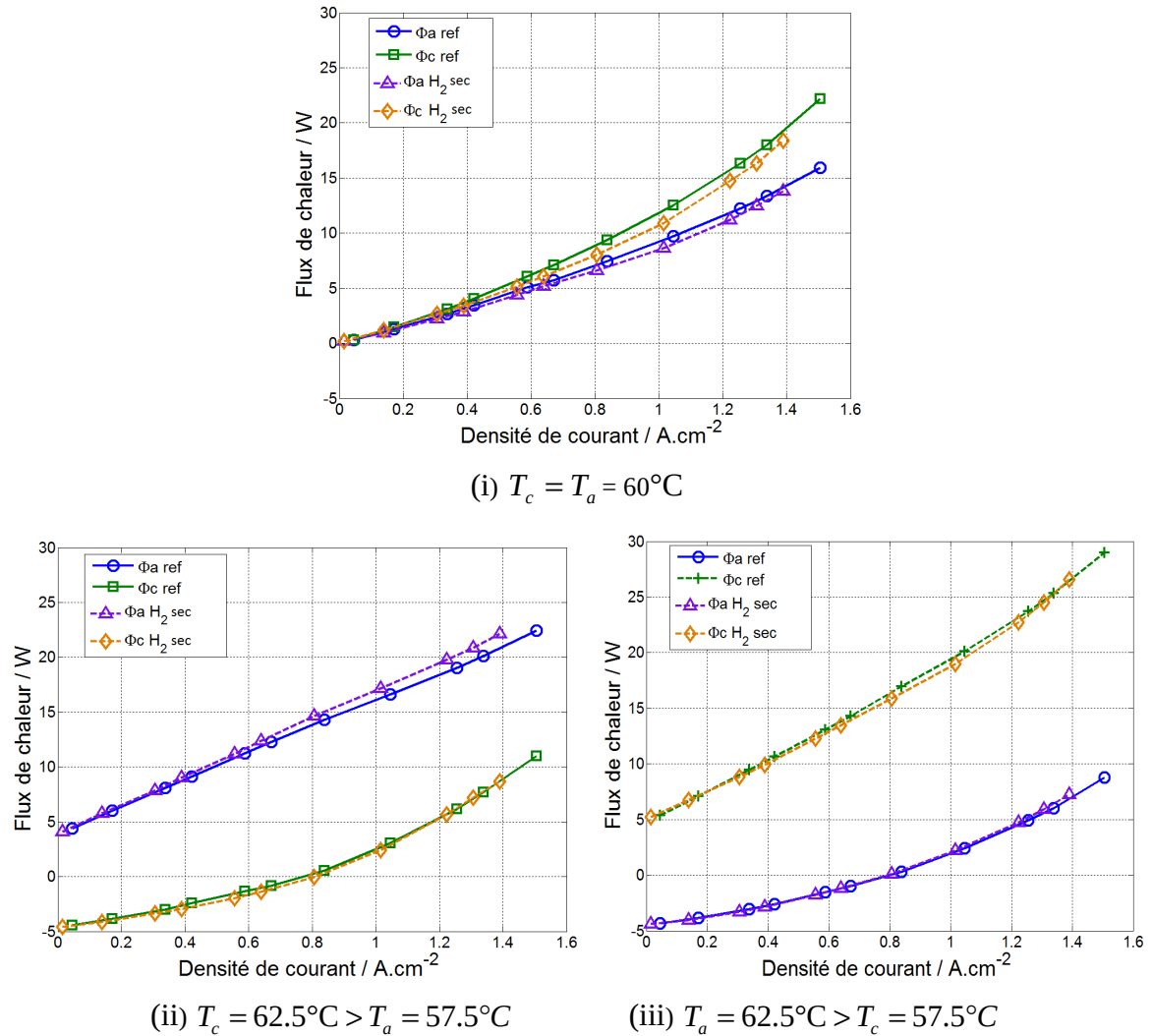


Figure 4.10 Mesure des flux de chaleur en fonction de la densité de courant. Comparaison des résultats obtenus avec de l'hydrogène sec (H₂sec) et saturé (ref)

Globalement les flux de chaleur obtenus avec de l'hydrogène sec et saturé sont proches. Pour $T_a = T_c$ (figure 4.10i) et $T_c > T_a$ (figure 4.10ii), une différence de ± 1 W, équivalent à la précision de la mesure, est mesurée pour les flux de chaleur. Ceux-ci sont égaux lorsque $T_a > T_c$ (figure 4.10iii).

On aurait pu penser que l'influence de l'humidité relative sur le transfert de chaleur serait plus importante du fait d'une condensation, et donc d'une source de chaleur, plus faible ; une partie du flux d'eau servant à saturer le gaz. Dans le cas de référence, à $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$, cette source a été calculée ; elle est égale à 2 W côté anode. Cette diminution de la source de chaleur est toutefois compensée lorsque $T_a = T_c$ et $T_a > T_c$ par une tension plus faible de 25 mV à $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$, correspondant à une augmentation d'1 W de la chaleur produite. Les deux effets conjugués amènent à une modification des sources de l'ordre de la précision de la mesure. L'influence de l'humidité relative de l'hydrogène reste donc faible, de l'ordre de $\pm 1 \text{ W}$.

IV.2.5. Comparaison des résistances thermiques équivalentes lorsque de l'hydrogène sec entre dans la pile

Comme précédemment, une représentation pertinente pour comparer les deux expériences hydrogène sec et saturé, est de tracer le flux de chaleur transféré par conduction (Φ^{conduc}) en fonction la différence de température entre l'électrode et la plaque (figure 4.11). Pour rappel, Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc} sont les flux de chaleur mesurés par les fluxmètres auxquels on soustrait la chaleur apportée par la condensation des flux d'eau dirigés vers les canaux. Coté hydrogène, il a été calculé que les densités de flux d'eau traversant la couche poreuse côté anode lorsque $T_a = T_c$ et $T_a > T_c$, suffisaient seulement à saturer l'hydrogène sec entrant dans la pile. Pour ces configurations thermiques, la condensation de l'eau n'a donc pas été soustraite au flux de chaleur mesuré de sorte que $\Phi_a^{\text{conduc}} = \Phi_a$.

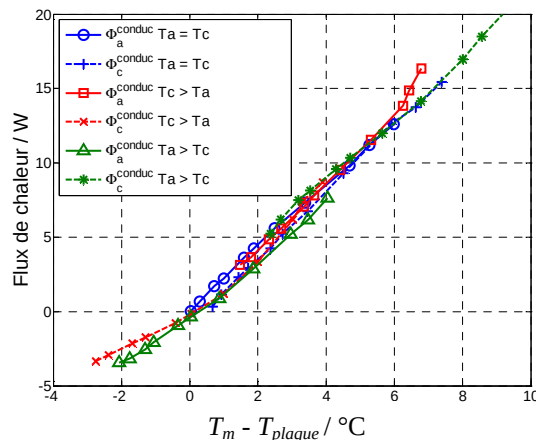


Figure 4.11 Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc} en fonction de la différence de température mesurée entre l'électrode et la plaque face à elle pour les trois configurations thermiques pour l'utilisation d'hydrogène sec

Une résistance thermique équivalente de $0.43 \pm 0.07 \text{ K.W}^{-1}$ légèrement inférieure au cas référent ($0.47 \pm 0.07 \text{ K.W}^{-1}$) est mesurée pour chaque couche poreuse. Cette valeur se trouve dans l'erreur de reproductibilité. Cela conduit pour une épaisseur de GDL de $290 \mu\text{m}$, à une conductivité thermique équivalente $0.27 \pm 0.05 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

IV.2.6. Conclusion sur l'influence de l'humidité relative de l'hydrogène

En résumé, l'humidité relative de l'hydrogène influe donc peu pour les mesures effectuées sur le comportement thermique de la cellule de pile à combustible, bien que l'utilisation d'hydrogène sec amène à un assèchement de la membrane en entrée et donc à une production de chaleur plus importante, malheureusement seul les fils proches de la sortie ont été reproductibles. Une température plus élevée d'environ 1°C est mesurée aux électrodes lorsque la pile est alimentée en hydrogène sec en entrée. Un écart de $\pm 1 \text{ W}$ est mesuré pour les flux de chaleur. Par contre une humidité relative plus faible côté hydrogène amène à une densité de flux d'eau plus importante dirigée de l'électrode vers le canal hydrogène.

Une influence plus prononcée de l'humidité relative est présentée en annexe A4.1. Pour cela le pile est alimentée en hydrogène sec et coté air une humidité de 40% a été fixée en entrée de pile. On observe que la diminution de l'humidité relative côté air a un impact important sur le transport de l'eau et les performances de la pile. En effet, l'air transporte une quantité d'eau 7 fois plus importante que l'hydrogène pour nos conditions expérimentales. Diminuer son humidité relative implique une humidification de la membrane beaucoup plus faible et donc des performances électriques moins élevées.

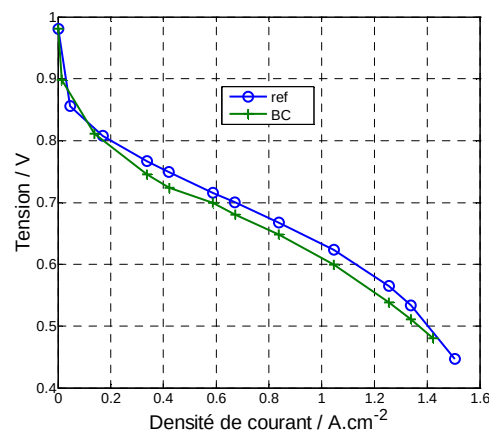
Une autre expérience a été réalisée en utilisant de l'hydrogène sec et de l'air saturé. Cette fois l'influence de la température de la pile a été étudiée en faisant varier la température de la pile de 50 à 70°C . Les résultats sont présentés en annexe A4.2 et montrent que la température moyenne de la pile a, dans cette configuration, un impact faible sur les performances et le transport de l'eau vis-à-vis de la différence de température. Pour les deux expériences présentées en annexe, seules les mesures des densités de flux d'eau et des courbes de polarisation sont présentées.

IV.3. Influence de l'épaisseur de la GDL

Un des paramètres pouvant influencer le transport d'eau et de chaleur, est l'épaisseur du feutre de carbone qui compose la GDL. En effet, une épaisseur de GDL plus faible peut entraîner des résistances au transfert d'eau et de chaleur moins importantes. Afin d'étudier l'impact de l'épaisseur du feutre de carbone, deux couches poreuses ont été utilisées. Une GDL 10 BB dont l'épaisseur de feutre est de $375 \mu m$ et une GDL 25 BC munie d'un feutre d'épaisseur deux fois plus faible égale à $190 \mu m$. Les deux couches poreuses sont munies d'une couche microporeuse (MPL) d'épaisseur $45 \mu m$. Le taux de compression des couches poreuses est gardé constant, et égal à 30% en utilisant des joints d'épaisseur différentes selon les GDLs utilisées (présenté paragraphe II.1.2). Pour tous les résultats présentés dans ce paragraphe l'assemblage, le protocole de mesure et l'humidité des gaz réactifs sont les mêmes que pour le cas de référence. Les résultats sont indicés (ref) pour la GDL 10 BB et (BC) pour la GDL 25 BC plus mince.

IV.3.1. Influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur les performances de la pile : courbe de polarisation

La figure 4.12 montre l'influence de l'épaisseur du feutre de carbone sur les performances de la pile en comparant les courbes de polarisation obtenues pour les deux GDLs. On observe que la performance électrique de la pile est légèrement supérieure avec la couche poreuse la plus épaisse pour toutes les configurations thermiques. L'écart le plus important est mesuré lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.12ii) à partir de $1 A.cm^{-2}$. Une différence de $50 mV$ est constatée pour $j = 1.4 A.cm^{-2}$. Contrairement au cas de référence, les performances de pile pour une GDL d'épaisseur $190 \mu m$ (BC) sont les mêmes pour les trois configurations thermiques.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ C$

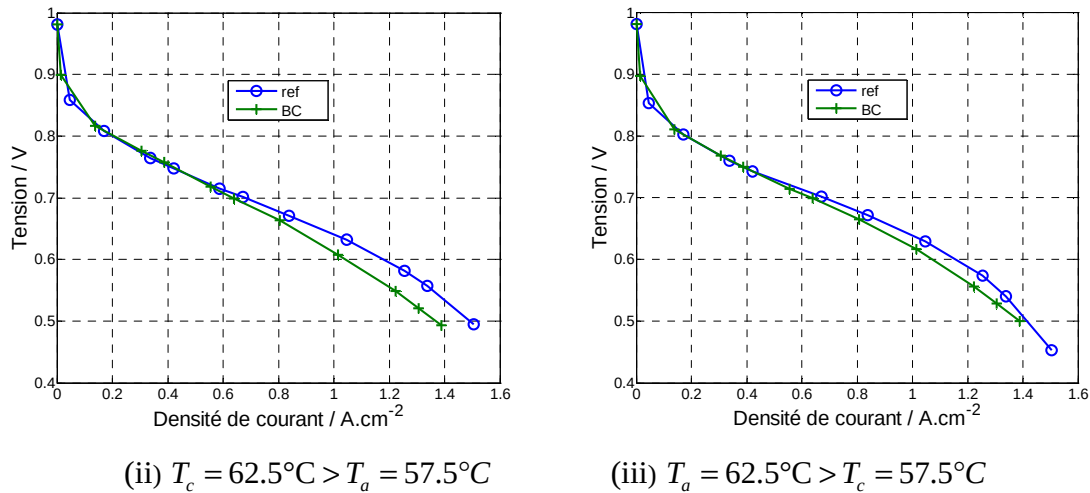


Figure 4.12 Comparaison des courbes de polarisation avec une GDL épaisse (375 μm - 10BB) et une plus fine (190 μm - 25BC)

Lin et al. [Lin05] ont mesurés eux aussi une tension plus importante avec une GDL plus épaisse. Pour cela, ils ont utilisé deux couches poreuses, une de 460 μm d'épaisseur avant écrasement et une de 320 μm d'épaisseur dans une pile composée de canaux en serpentin en graphite, opérant à 40°C. Au contraire, Chun et al. [Chu11] observent (numériquement et expérimentalement) une légère amélioration de la performance électrique de la pile avec une épaisseur de GDL plus faible côté cathode, 200 μm contre 380 μm . Selon eux, l'influence de la teneur en PTFE sur les performances électriques de la cellule est un paramètre plus important que l'épaisseur de la couche poreuse.

IV.3.2. Influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur les densités de flux d'eau

Malgré l'impact de l'épaisseur du feutre de carbone sur les performances de la pile, la figure 4.13 montre qu'elle a peu d'influence sur le transport de l'eau.

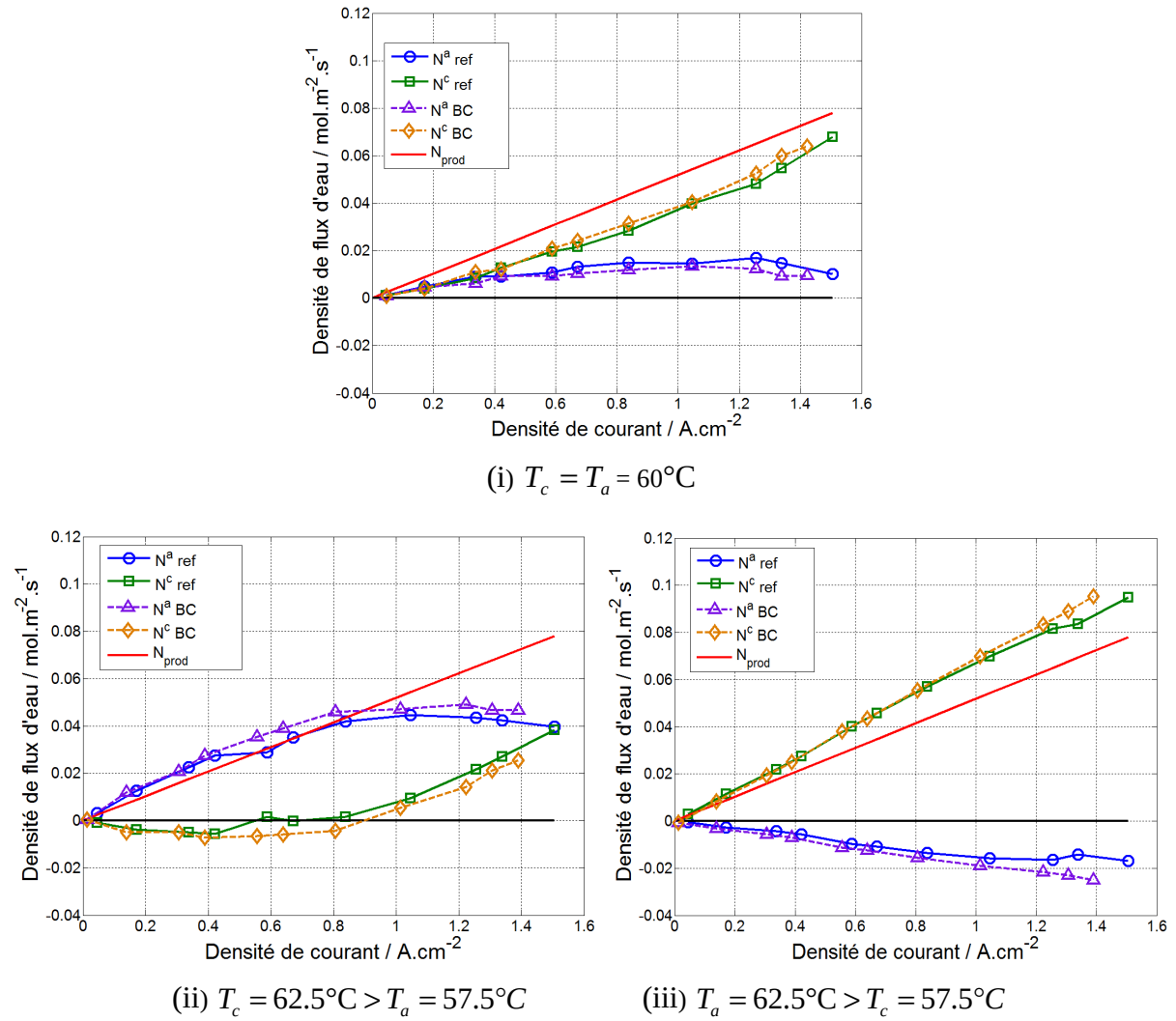


Figure 4.13 Flux d'eau à travers la couche poreuse côté anode N^a et cathode N^c en fonction de la densité de courant. Comparaison des résultats obtenus avec une GDL épaisse (375 μm - ref) et une plus fine (190 μm - 25BC)

Lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.13i), le flux qui traverse la GDL côté anode de l'électrode vers le canal est légèrement plus petit pour une couche poreuse plus fine que pour le cas de référence. L'écart est toutefois très faible de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à partir de $j = 1.2 \text{ A.cm}^{-2}$.

Le même écart est observé lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.13ii) à partir de $j = 0.4 \text{ A.cm}^{-2}$. Mais contrairement au cas où les températures des plaques d'alimentation sont égales, N^a est plus grand lorsque qu'une GDL d'épaisseur 190 μm (BC) est utilisée.

Lorsque $T_a > T_c$ (figure 4.13iii), la densité de flux d'eau dirigée du canal vers l'électrode côté anode augmente légèrement plus vite avec la couche poreuse fine.

On constate que l'épaisseur de la couche poreuse n'a que très peu d'impact sur le transport de l'eau. L'ordre de grandeur des variations est égale à l'incertitude de mesure, soit environ $5.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

IV.3.3. Influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur la température des électrodes

Pour ce qui est de la température aux électrodes, la figure 4.14 montre une comparaison des valeurs obtenues avec la couche poreuse fine (BC) et dans le cas référent (ref). Pour cette expérience, seul les fils à la même hauteur, Ta2 et Tc2 ont donnés une mesure reproductible. Nous comparons donc les températures aux électrodes Te_a et Te_c en prenant $Te_a = (Ta3+Ta4)/2$ et $Te_c = (Tc3+Tc4)/2$ pour le cas référent (ref) et $Te_a = Ta2$, $Te_c = Tc2$ pour la couche poreuse fine (BC).

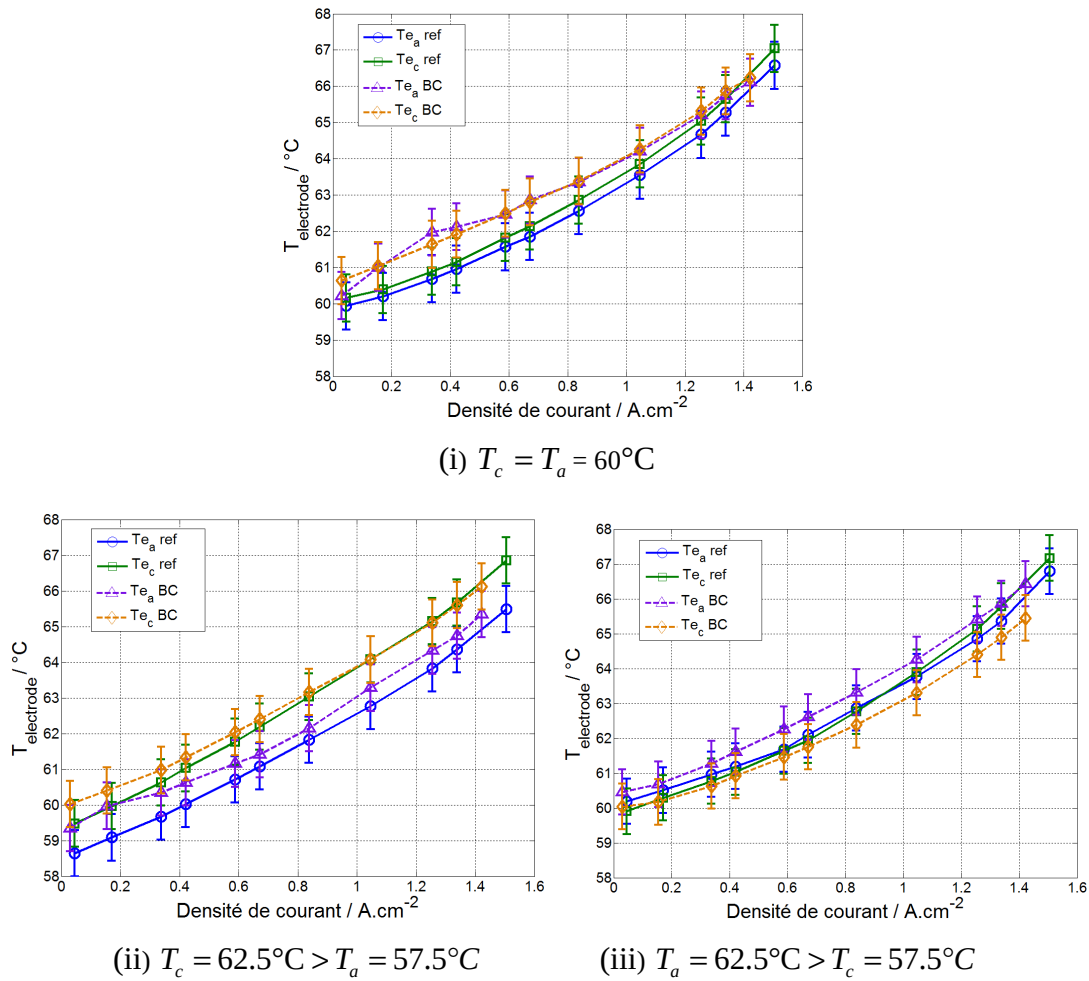


Figure 4.14 Mesure de la température aux électrodes en fonction de la densité de courant. Comparaison des résultats obtenus avec une GDL épaisse ($375 \mu\text{m}$ - 10BB) et une plus fine ($190 \mu\text{m}$ - 25BC)

Globalement, la même élévation de température en fonction de la densité de courant est mesurée avec les deux couches poreuses. Une élévation de 6°C pour chaque électrode est mesurée à $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$ pour chaque configuration thermique.

Plus précisément, lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.14i), une température plus élevée jusqu'à un maximum de 2°C pour $j = 0.35 \text{ A.cm}^{-2}$ est mesurée pour chaque électrode lorsque qu'une couche poreuse fine (BC) est utilisée. Cet écart diminue lorsque la densité de courant augmente.

Pour $T_c > T_a$ (figure 4.14ii) et $T_a > T_c$ (figure 4.14iii), les écarts observés restent dans la limite de précision de la mesure, soit de l'ordre de 1°C.

IV.3.4. Influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur les flux de chaleur

La figure 4.15, nous renseigne sur l'influence de l'épaisseur de la GDL sur les flux de chaleur traversant les couches poreuses. Une correction de 0.92 W sur Φ_a et de 2.23 W sur Φ_c a été effectuée pour prendre en compte les pertes vers l'extérieur. Les autres corrections sur le flux sont les mêmes que pour le cas de référence.

Dans son ensemble, l'utilisation d'une couche poreuse plus fine n'affecte que peu la variation des flux de chaleur en fonction de la densité de courant. On remarque toutefois que les flux de chaleur (en valeur absolue), pour une GDL d'épaisseur plus petite (BC), sont plus grands.

Lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.15i), les flux de chaleur pour les deux types de couches poreuses sont égaux jusqu'à une densité de courant 0.35 A.cm^{-2} . Au-delà, $\Phi_{a_{BC}}$ et $\Phi_{c_{BC}}$ sont supérieurs à $\Phi_{a_{ref}}$ et $\Phi_{c_{ref}}$, l'écart varie de 1 W à 2 W pour $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$.

Un flux de chaleur différent d'environ 2 W (en plus ou en moins par rapport au cas référent) traverse les couches poreuses lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.15ii) et $T_a > T_c$ (figure 4.15iii). Cette différence peut s'expliquer en partie par le fait que les performances électriques de la pile avec une GDL plus fine sont moins bonnes, comme le montre la figure 4.12. L'écart entre les flux étant quasiment constant avec la densité de courant, la baisse de performances seule ne peut pas expliquer la différence entre les flux de chaleur pour ces deux configurations thermiques. Des couches poreuses plus fines conduisent à une résistance thermique légèrement plus faible (paragraphe IV.3.5).

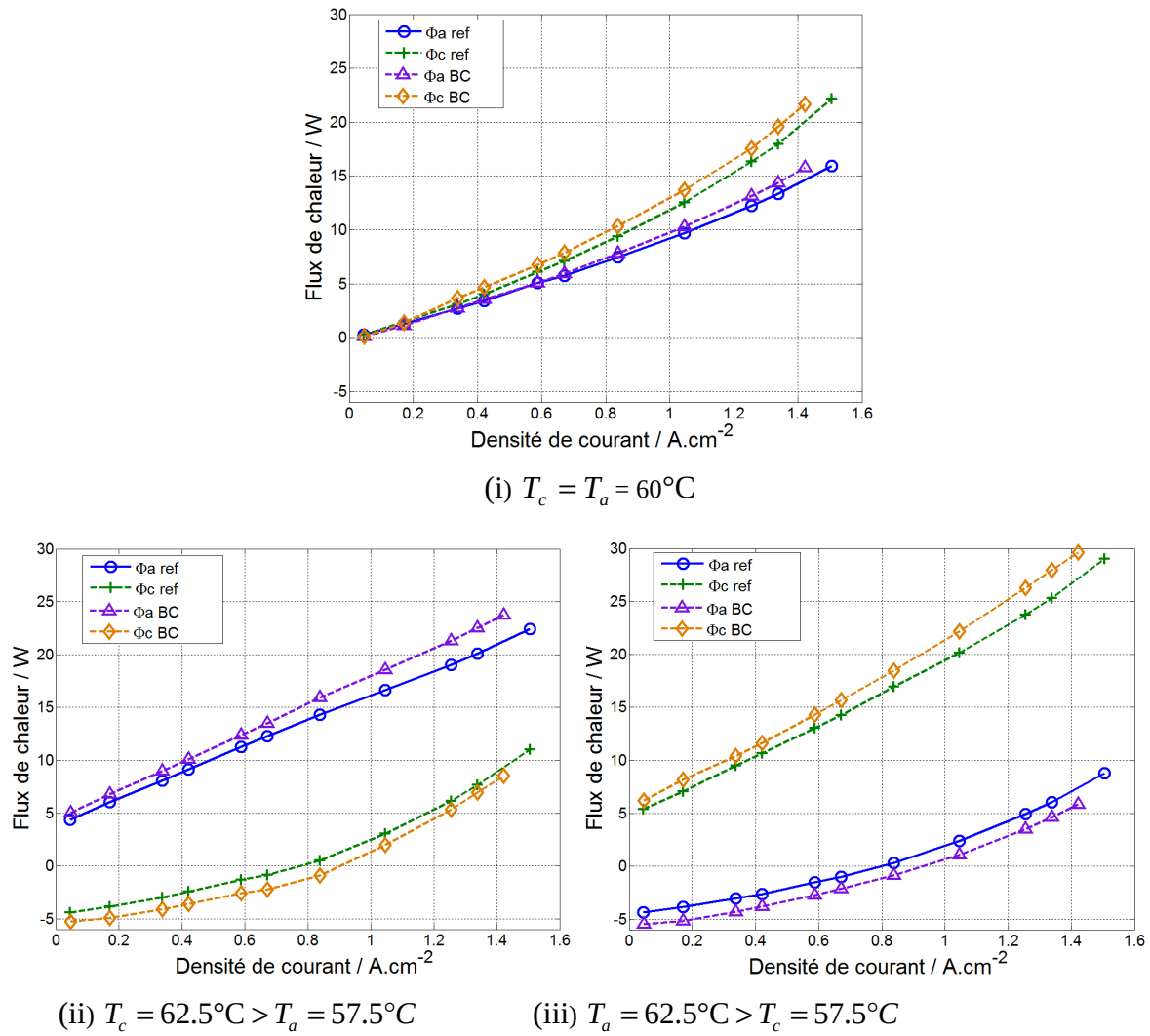


Figure 4.15 Mesure de flux de chaleur en fonction de la densité de courant. Comparaison des résultats obtenus avec une GDL épaisse (375 μm - 10BB) et une plus fine (190 μm - 25BC)

IV.3.5. Comparaison des résistances thermiques équivalentes entre une couche poreuse fine (BC) et épaisse (ref)

Pour comparer le comportement thermique d'une couche poreuse de petite épaisseur, 190 μm à celle de référence, 375 μm , les flux de chaleur Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc} sont représentés figure 4.16 en fonction de la différence de température entre l'électrode et la plaque d'alimentation lui faisant face pour l'utilisation d'épaisseur fine (BC).

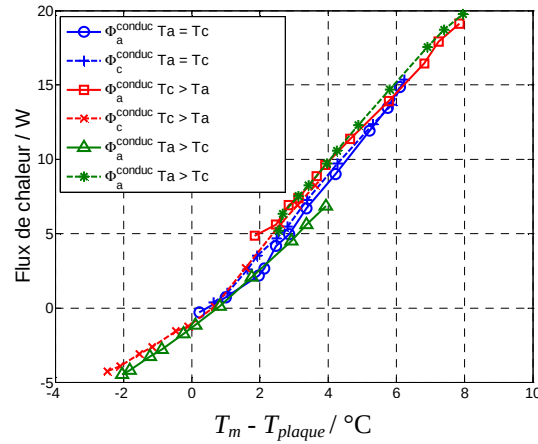


Figure 4.16 Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc} en fonction de la différence de température mesurée entre l'électrode et la plaque face à elle pour les trois configurations thermiques pour une couche poreuse fine (BC)

Pour les trois configurations thermiques, la variation des flux de chaleur en fonction de la différence de température est quasi linéaire. Une résistance thermique équivalente de $0.40 \pm 0.07 \text{ K.W}^{-1}$, plus faible que le cas référent ($0.47 \pm 0.07 \text{ K.W}^{-1}$), est évaluée pour les couches poreuses fines (BC). Cette résistance est plus petite, mais pas du facteur 2 attendu, facteur étant égal au rapport des épaisseurs du feutre de carbone. En effet, à conductivité thermique égale, les deux couches poreuses étant composées du même matériau et munies d'une couche microporeuse identique, la résistance au transfert de la chaleur par conduction diminue en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse ($R_{cond} = e/\lambda S$).

Le fait que la valeur de la résistance thermique n'est pas divisée par 2 peut être expliqué par des phénomènes de résistance de contact et de constriction des lignes de flux. En effet, la résistance thermique totale, qui est celle mesurée, est égale à la somme de 3 résistances : la résistance au transfert de chaleur par conduction dans le matériau, la résistance de contact représentant le contact thermique imparfait aux interfaces et la résistance due à la constriction des lignes de flux de chaleur sous les dents des plaques d'alimentation : $R_{tot} = R_{cond} + R_{contact} + R_{dent}$. En considérant les résistances de contact entre les interfaces égales pour les deux GDLs, la diminution de R_{cond} en fonction de l'épaisseur du matériau peut être ici compensée par l'augmentation de la résistance R_{dent} . Comme le montre schématiquement la figure 4.17, une diminution de l'épaisseur de la GDL implique une constriction des lignes de flux plus importante.

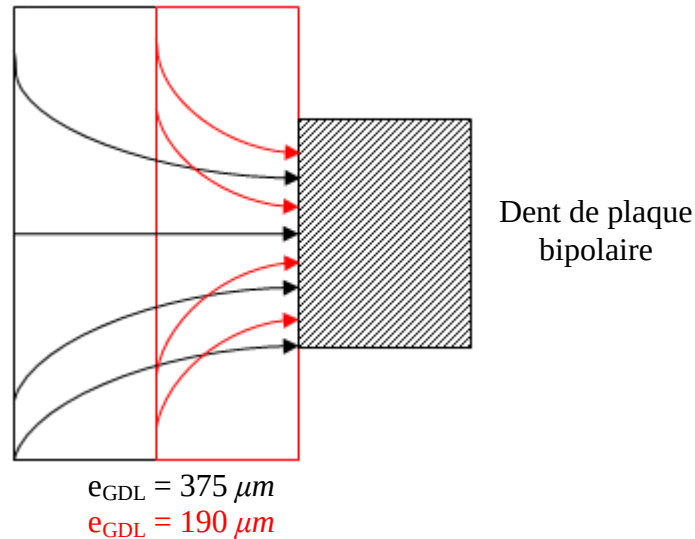


Figure 4.17 Effet de la diminution de l'épaisseur de la GDL sur les lignes de flux de chaleur.

Pour une épaisseur de couche poreuse de $150 \mu\text{m}$ (correspondant à l'écrasement de la GDL 25 BC), la conductivité thermique équivalente pour la GDL 25 BC est égale à $0.15 \pm 0.03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ contre $0.25 \pm 0.04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le cas de référence.

Yablecki et Bazylak [Yab12] montrent que la conductivité thermique apparente, et donc que la résistance thermique apparente, est dominée par des effets de distributions hétérogènes de la porosité en surface, plutôt que par l'épaisseur du milieu poreux ou de la teneur en PTFE. En effet, Fishman et al. [Fis10] observent par tomographie microscopique, des distributions de porosité différentes entre la surface de la couche poreuse et en son sein. Ils mesurent une décroissance linéaire de 100% à 80% de la porosité, de la surface libre de la GDL jusqu'à $60 \mu\text{m}$ de profondeur. Puis une porosité constante, égale à 80% environ, dépendant du procédé de fabrication (papier, feutre, tissé), est mesurée au cœur de la GDL. Les couches poreuses étant composées essentiellement de fibres de carbone, l'hétérogénéité de la porosité va modifier le nombre de points de contact fibre-fibre. En prenant en compte cet effet de distribution non homogène de la porosité en surface des GDLs, Yablecki et Bazylak [Yab12] déterminent que la conductivité thermique équivalente ne dépend pas de l'épaisseur de la couche poreuse. Sadeghi et al. [Sad08] montrent à l'aide d'un modèle analytique que la résistance thermique de constriction est dominante dans la valeur de la résistance thermique totale.

IV.3.6. Conclusion sur l'influence de l'épaisseur de la couche poreuse

En résumé, mettre une couche poreuse plus fine dans l'assemblage de la pile change assez peu le comportement fluide et thermique de la pile. Les densités de flux d'eau sont plus ou

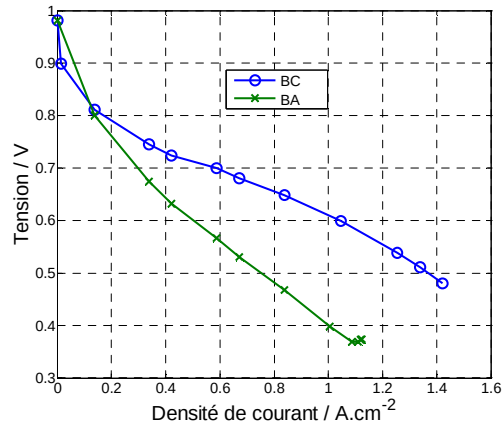
moins égales à $5.10^3 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ près, les températures des électrodes ont un écart de l'ordre de $\pm 0.5^\circ\text{C}$, les flux de chaleur sont toutefois (en valeur absolue) plus important d'environ 2 W que ceux mesurés pour l'assemblage de référence. La résistance thermique d'une couche poreuse plus fine est légèrement plus faible mais reste proche de la résistance thermique obtenue pour une couche poreuse plus épaisse. Cela peut être expliqué par une plus forte constriction des flux de chaleur quand on diminue l'épaisseur des couches poreuses et/ou l'importance des résistances de contact.

IV.4. Influence de la présence de la couche microporeuse (MPL)

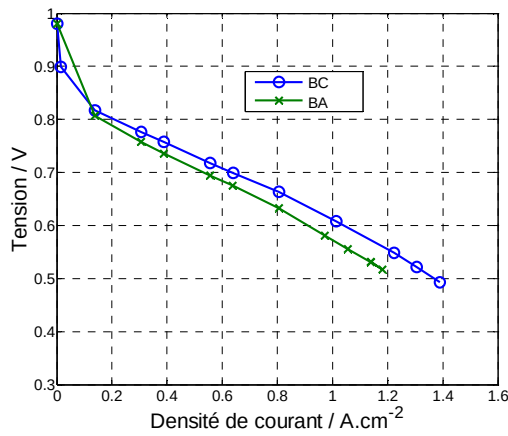
Afin d'avoir accès au rôle de la couche microporeuse (MPL) sur le transport d'eau et le transfert de chaleur, des expériences ont été effectuées avec deux couches poreuses dont l'épaisseur de feutre de carbone est de $190 \mu\text{m}$: la GDL 25 BC munie d'une MPL de $45 \mu\text{m}$ et la GDL 25 BA sans MPL. Contrairement au feutre de carbone composé de fibres entrelacées donnant une porosité importante au milieu, autour de 80% et partiellement hydrophobe, par l'ajout de PTFE à hauteur de 5% de la masse du feutre, les couches microporeuses ont une structure très différente. Composées de particules de carbone mélangées à des particules de PTFE (30% de la masse en carbone), les MPLs ont des tailles de pores de l'ordre de 100 nm , contre 10 à $100 \mu\text{m}$ pour les feutres de carbones. Les couches microporeuses permettent, à travers un contact grain-grain, un meilleur contact avec la couche active et donc une conductivité électrique supérieure.

IV.4.1. Influence de la présence d'une MPL sur les performances de la pile : courbe de polarisation

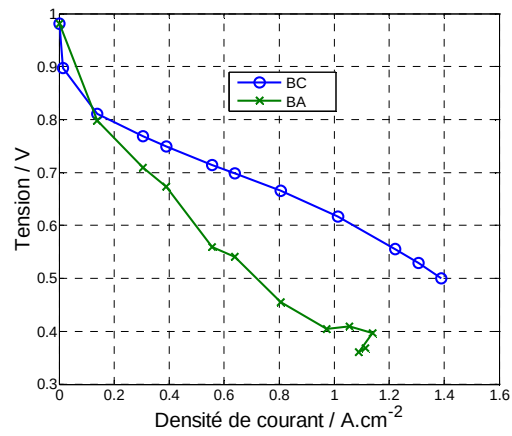
Les courbes de polarisation obtenues sans MPL (BA) sont comparées à celles obtenues avec MPL (BC) pour les trois configurations thermiques.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 4.18 Comparaison des courbes de polarisation avec une GDL munie d'une MPL (BC) et sans MPL (BA)

On observe sur la figure 4.18 une dégradation parfois assez importante des performances électriques de la cellule sans couche microporeuse.

Lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.18i) et $T_a > T_c$ (figure 4.18iii), la tension de la cellule est beaucoup plus grande avec une MPL que sans. Un écart de 0.2 V à 1 A.cm^{-2} est mesuré. Au-delà, la tension de la pile sans MPL n'est plus du tout stable.

Lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.18ii), les performances sans MPL (BA), bien que légèrement inférieures, sont proches de celles obtenues avec une couche microporeuse (BC). Dans ce cas, les densités de flux d'eau traversant la couche poreuse côté cathode en fonction de la densité de courant sont les plus faibles (figure 4.19ii), ce qui limite l'accumulation d'eau à la cathode et donc les pertes de performances par diffusion de l'oxygène au niveau de l'électrode notamment. Cette interprétation est constatée par l'équipe d'Owejan [Owe10]. En observant un flux d'eau perpendiculaire à la membrane transporté par un gradient de température au niveau de la couche poreuse côté cathode, il considère que le premier rôle de la couche

microporeuse est de prévenir l'apparition d'eau sous forme liquide notamment au niveau de l'électrode. Dans le même ordre d'idée, Nam et al. [Nam09] visualisent à l'aide d'un microscope à balayage environnemental, la condensation de la vapeur et la morphologie de l'eau (taille et formation des gouttes) au sein des couches poreuses. Ils montrent qu'insérer une MPL réduit la taille des gouttes et la saturation dans les électrodes et les GDLs. La couche microporeuse facilite l'écoulement de l'eau liquide en petits filets (fingering) limitant ainsi la saturation. Nishiyama et al. [Nis11] appuient cette idée à l'aide du développement d'un modèle 2D couplé à des expériences. Ils observent qu'à forte humidité relative, les micropores qui composent la MPL, plutôt hydrophiles (la molécule de PTFE étant trop grosse pour y pénétrer), ont un rôle drainant sur l'eau alors que les macropores, davantage hydrophobes, servent à l'écoulement des gaz réactifs.

On observe qu'une gestion thermique appropriée ($T_c > T_a$) peut permettre d'atteindre de bonnes performances même sans MPL, en effet on va ainsi réduire la condensation de l'eau contenue dans l'air humidifié.

IV.4.2. Influence de la présence d'une MPL sur les densités de flux d'eau

La figure 4.19 présente l'influence de la couche microporeuse sur le transport de l'eau dans la pile. Les résultats ont été obtenus avec des gaz saturés à 60°C. Il apparaît clairement qu'il n'y a pas d'effet significatif de la MPL sur le transport d'eau pour les trois configurations thermiques. N^a est toutefois légèrement plus grand à partir de $j = 0.6 \text{ A.cm}^{-2}$ pour $T_a = T_c$ (figure 4.19). Ce résultat est en accord avec celui d'Atiyeh et al. [Ati07] qui observent que la présence d'une MPL à la cathode ne modifie pas le transport d'eau, bien que la performance et la durabilité de la pile augmentent. La non influence de la couche poreuse sur le transport de l'eau a aussi été observée par Karan et al. [Kar07] et Malevich et al. [Mal09]. Par des mesures de spectres d'impédance, Malevich et son équipe mesurent une résistance au transport de matière moins importante en présence d'une MPL que sans couche microporeuse. A l'inverse, Kim et al. [Kim10] mesurent une légère diminution de N^a lorsqu'il n'y a pas de MPL dans le cas d'une pile fonctionnant en hydrogène et air saturés à une température de 70°C.

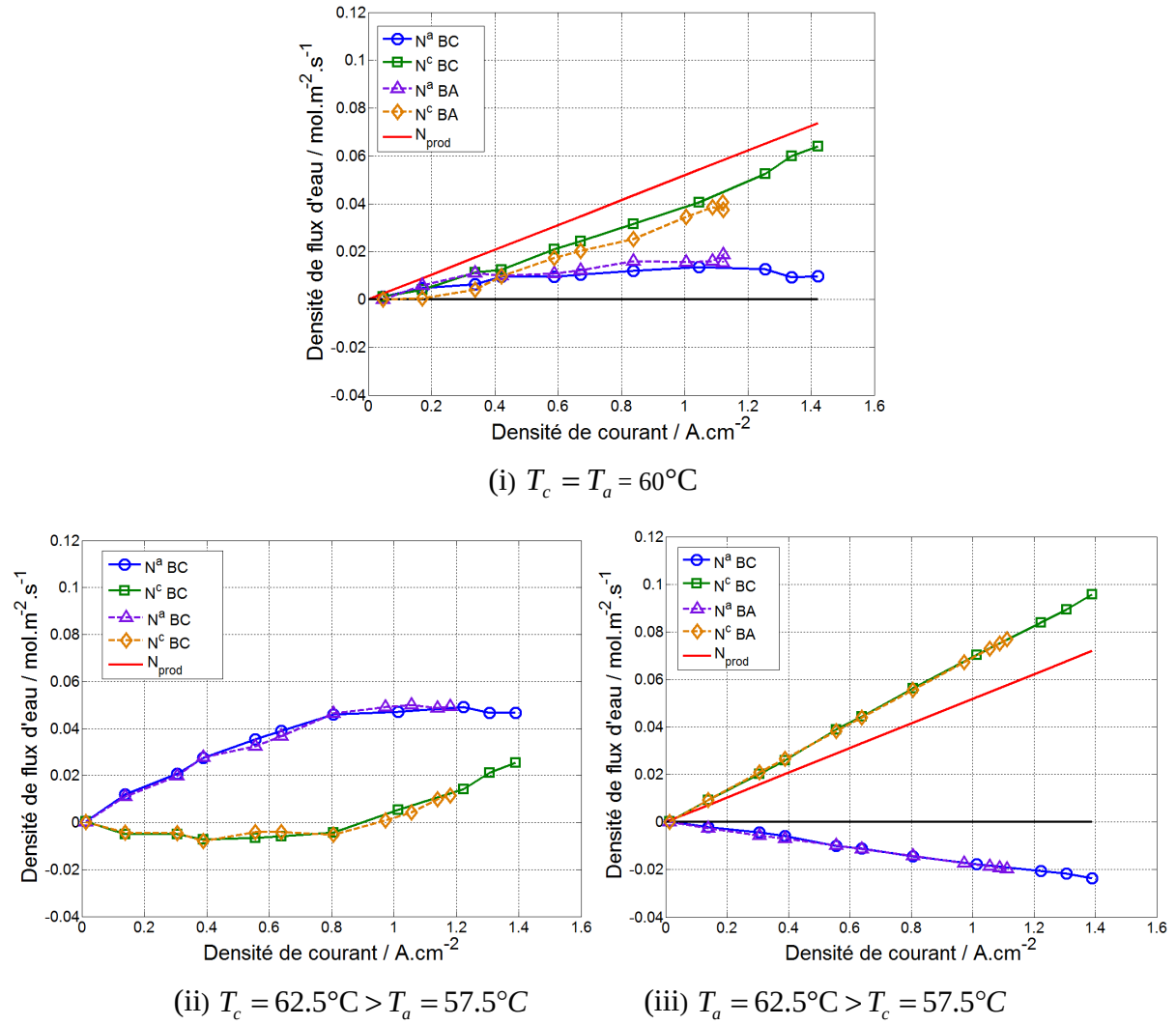


Figure 4.19 Flux d'eau à travers la couche poreuse côté anode et cathode en fonction de la densité de courant. Comparaison des résultats obtenus avec une GDL munie d'une MPL (BC) et sans MPL (BA)

IV.4.3. Influence de la présence d'une MPL sur les flux de chaleur

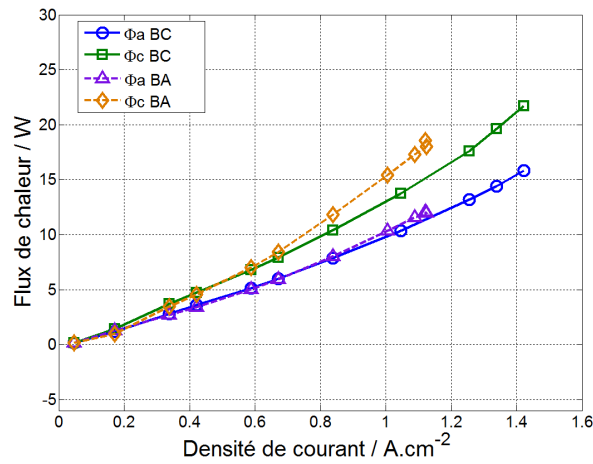
Des mesures de flux de chaleur ont été effectuées dans le cas d'un assemblage muni d'une couche poreuse sans MPL (BA). Ces mesures sont représentées figure 4.20 et comparées au cas avec MPL (BC). Dans cette expérience, $\Phi_{a_{ext}} = 2.89 \text{ W}$ et $\Phi_{c_{ext}} = 4.26 \text{ W}$.

Lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.20i), $\Phi_{c_{BA}}$ est supérieur à $\Phi_{c_{BC}}$ à partir de 0.7 A.cm^{-2} . Un écart de 4 W est mesuré pour $j = 1.1 \text{ A.cm}^{-2}$ correspondant à une source de chaleur plus importante du fait d'une moins bonne performance électrique.

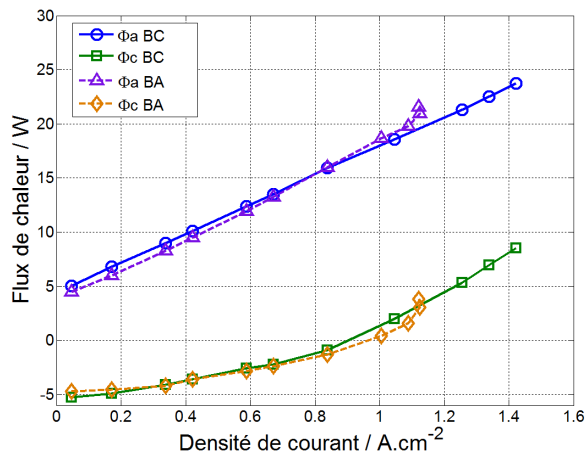
Les performances de la pile, lorsque $T_a > T_c$ (figure 4.20iii) étant quasiment identiques à celles de la configuration thermique $T_a = T_c$, cet écart devrait se retrouver sur les flux de chaleur. Or, on observe un écart moins important proche de 3 W pour $j = 1.1 \text{ A.cm}^{-2}$.

Cependant, si on tient compte du décalage entre les flux mesurés à faible densité de courant, $\Phi_{c_{BC}}$ augmente de 8 W et $\Phi_{c_{BA}}$ de 22 W quand j passe de 0.04 à 1.1 A.cm⁻². L'augmentation de $\Phi_{c_{BA}}$ avec la densité de courant est donc proche de celle de $\Phi_{c_{BA}}$ lorsque $T_a = T_c$.

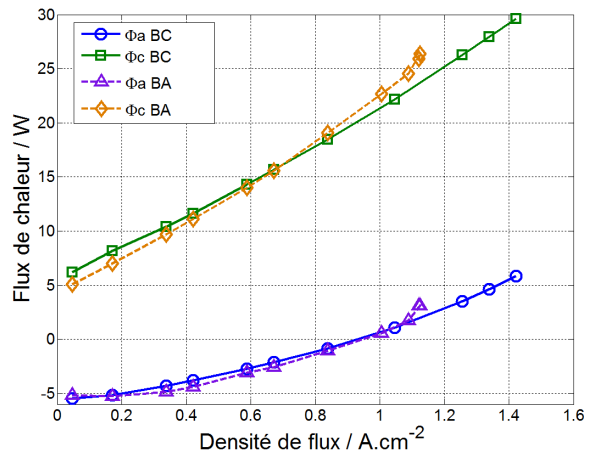
Lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.20ii), les performances électriques des deux assemblages étant proches, les flux de chaleur mesurés en fonction de la densité de courant sont égaux.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 4.20 Mesure de flux de chaleur en fonction de la densité de courant. Comparaison des résultats obtenus avec une GDL munie d'une MPL (BC) et sans MPL (BA)

IV.4.4. Estimation de la température moyenne de l'AME à l'aide des fluxmètres

Il a été impossible de mesurer la température des électrodes avec des fils de platine dans le cas d'un assemblage sans MPL. Après le serrage et la mise en température de la pile, aucun fil n'a fonctionné. Le contact fibres de carbone – fils de platine semble être responsable d'une fragilité plus importante des fils qu'un contact grain-fil. Toutefois à partir de la mesure des flux de chaleur et du modèle thermique développé dans la partie III.2.8, il est possible de remonter à la température moyenne de l'AME.

En utilisant les deux points de mesures où Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc} sont nuls, les résistances de chaque GDL ont été estimées. On obtient à l'anode $R_a = 0.36 \text{ K.W}^{-1}$ et $R_c = 0.32 \text{ K.W}^{-1}$ à la cathode. L'assemblage étant symétrique (deux couches poreuses de même épaisseur de chaque côté de la membrane), une résistance moyenne a été prise en compte pour calculer la température moyenne de l'AME, soit $R = 0.34 \pm 0.02 \text{ K.W}^{-1}$. En utilisant les six flux de chaleur Φ_a^{conduc} et Φ_c^{conduc} mesurés, la température moyenne T_m est calculée et représentée figure 4.21. Elle est comparée à la moyenne des températures des électrodes mesurées pour la couche de diffusion avec MPL (BC) pour les trois configurations thermiques.

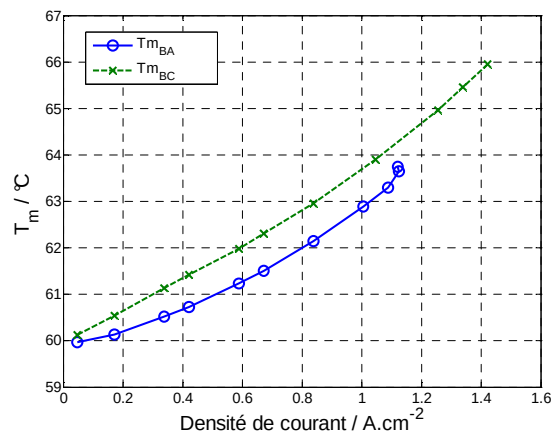


Figure 4.21 Température moyenne de l'AME calculée pour une couche poreuse sans MPL (T_{mBA}) comparé à la moyenne des six températures d'électrode mesurées pour une couche poreuse munie d'une MPL (T_{mBC})

On observe que la température de l'assemblage sans MPL (BA) est moins élevée que celle avec MPL (BC). En effet, la résistance thermique estimée du feutre de carbone seul étant plus petite que celle avec une couche microporeuse, à même flux de chaleur (figure 4.20), la différence de température est donc plus petite.

On peut donc conclure, à partir de la figure 4.21, que le rôle de la MPL, en plus d'éviter un possible retour de l'eau liquide vers les électrodes, est d'ajouter une résistance thermique permettant une augmentation de la différence de température entre l'électrode et la plaque d'alimentation afin d'évacuer une quantité d'eau sous forme vapeur plus importante.

En comparant les résistances thermiques équivalentes pour les GDL BA et BC, il est d'ailleurs possible de remonter à la résistance de la couche microporeuse seule. En effet en considérant un contact parfait entre le feutre de carbone et la MPL, on a :

$$R_{BC} = R_{BA} + R_{MPL} \quad (4.3)$$

R_{BC} a été estimée à $0.40 \pm 0.07 \text{ K.W}^{-1}$ et R_{BA} vaut $0.34 \pm 0.07 \text{ K.W}^{-1}$ (on considère que les résistances de contact et de constriction sont les mêmes pour les deux GDLs). La résistance thermique équivalente de la couche microporeuse est donc égale à $0.06 \pm 0.07 \text{ K.W}^{-1}$.

Pour une épaisseur de MPL de $45 \mu\text{m}$, la conductivité thermique équivalente est de $0.3 \pm 0.03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, la conductivité du feutre de carbone est évaluée à $0.12 \pm 0.02 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour une épaisseur de $100 \mu\text{m}$.

On observe que la conductivité de la MPL est quasiment trois fois plus grande que celle du feutre bien que la teneur en PTFE est plus importante. Cela peut s'expliquer par le fait que la couche microporeuse à un contact grain-grain favorisant la surface d'échange pour conduire le flux thermique tandis que les zones de contact dans le feutre sont moins fréquentes puisque celui-ci est un contact fibre-fibre. La porosité de la MPL est aussi plus faible que celle de la GDL.

Unsworth et al. [Uns12] mesurent à l'aide de la technique du flux de chaleur constant, une conductivité pour la couche microporeuse identique à celle obtenue dans ce travail. Il considère que la MPL a le potentiel d'améliorer le transfert de chaleur à travers la couche poreuse en diminuant significativement la résistance de contact entre la couche poreuse et les électrodes du fait de la morphologie de la microcouche poreuse. Cette réduction de la résistance de contact est toutefois contrebalancée par une conductivité qu'ils mesurent plus faible pour la couche microporeuse que pour le feutre de carbone ($\lambda_{\text{feutre}} = 0.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

IV.4.5. Conclusion sur l'influence de la couche microporeuse

En résumé, dans ce travail, la présence de la couche microporeuse au sein de l'assemblage de pile à combustible n'a pas un effet marquant sur les grandeurs de transport tel que la densité de flux d'eau ou le flux de chaleur. Par contre son effet est indéniable sur la

température des électrodes et les performances de pile. L'utilisation d'une MPL conduit à une température des électrodes plus importante en ajoutant une résistance thermique supplémentaire. Cette température plus élevée permet d'éviter la saturation aux électrodes et d'améliorer l'évacuation de l'eau vers les plaques d'alimentation. Ajouter à cet effet, le changement de la taille de pores moins important entre les électrodes et la MPL que le feutre de carbone, l'hydrophobicité des grains composant la couche microporeuse, empêchant un retour d'eau liquide vers les électrodes, ainsi qu'une surface de contact plus importante font que la présence de la MPL améliore nettement les performances.

IV.5. Influence de la géométrie des canaux : serpent

Dans le développement du chapitre II traitant du transport de l'eau au sein de la pile à combustible, deux géométries de canaux ont été présentées (figure 2.6) : une géométrie de canaux en parallèle utilisée pour les expériences précédentes et une géométrie de canaux en serpent. Le motif en serpent, composé de trois canaux en parallèle, amène une vitesse de gaz plus élevée. D'après Spornjak et al. [Spe07], cette augmentation favorise le passage d'une partie des gaz sous les dents des canaux à travers la GDL et par conséquent l'évacuation de l'eau liquide sous les dents

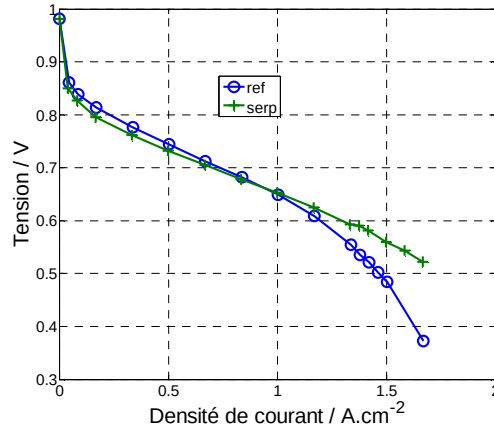
IV.5.1. Influence de la géométrie des canaux sur les performances de la pile

La comparaison des courbes de polarisation obtenues avec des canaux en serpent (serp) et des canaux en parallèle (ref) est présentée figure 4.22. L'AME, les couches poreuses et les conditions d'alimentation sont les mêmes que pour le cas de référence. Pour toutes les configurations thermiques, on remarque que la tension pour une géométrie en serpent (serp) est plus élevée que pour la géométrie en parallèle (ref) à partir de 1 A.cm^{-2} .

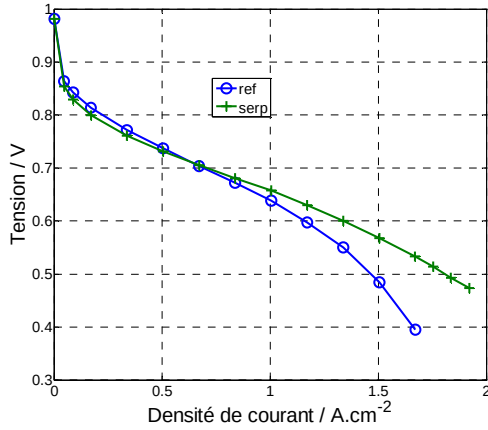
Lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.22i) et $j = 1.6 \text{ A.cm}^{-2}$, une tension de 0.38 V est mesurée pour le cas référent contre 0.52 V pour les canaux en serpent. Aux fortes densités de courant ($j > 1.2 \text{ A.cm}^{-2}$), la baisse de tension est souvent attribuée à la diffusion des gaz vers les sites de réaction. En effet, l'apport de gaz est limitant car plus assez rapide par rapport aux cinétiques de réactions.

Le même écart de 0.15 V est constaté à $j = 1.6 \text{ A.cm}^{-2}$ lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.22ii) et $T_a > T_c$ (figure 4.22iii). Dans ces deux configurations thermiques, la géométrie en serpent a

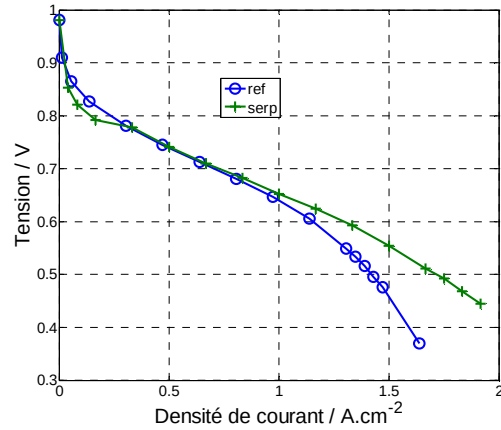
permis d'atteindre des densités de courant plus grandes égales à 1.9 A.cm^{-2} , tout en maintenant la tension à une valeur supérieure à 0.4 V .



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 4.22 Comparaison des courbes de polarisation pour une géométrie de canaux en parallèle (ref) et en serpent (serp)

IV.5.2. Influence de la géométrie des canaux sur les densités de flux d'eau

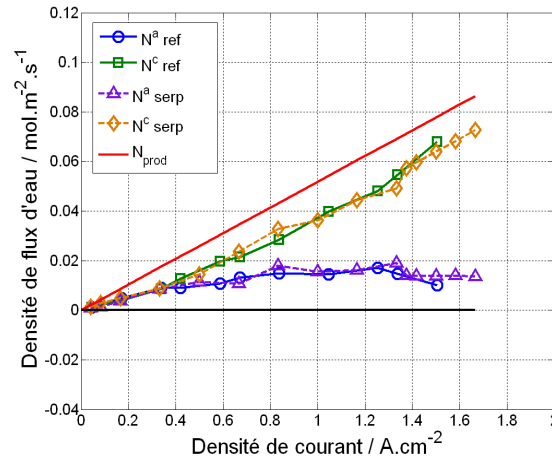
La figure 4.23 permet d'observer l'influence de la géométrie des canaux sur la densité de flux d'eau traversant les couches poreuses côté anode N^a et côté cathode N^c .

Lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.23i), N^a et N^c sont similaires au cas de référence pour une densité de courant comprise entre 0.04 et 1.5 A.cm^{-2} . Au-delà, N^a reste positif, dirigé de l'anode vers le canal et on observe un plateau proche de $0.015 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

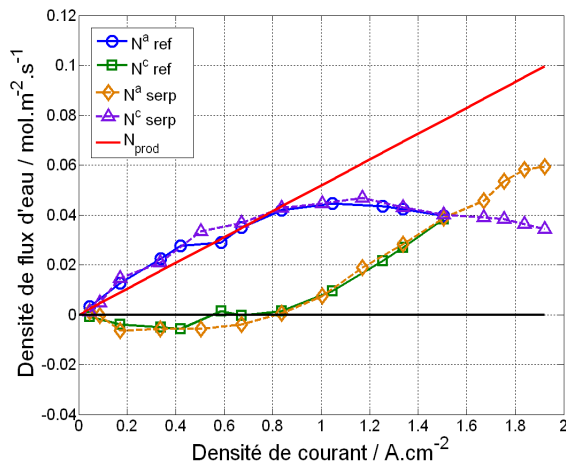
Lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.23ii), des densités de flux identiques sont mesurées. N^a est toujours positif, dirigé vers le canal, mais diminue à partir $j = 1 \text{ A.cm}^{-2}$ jusqu'à une valeur de $0.035 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à une densité de courant de 1.9 A.cm^{-2} .

Lorsque $T_a > T_c$ (figure 4.23iii), les mêmes densités de flux d'eau sont mesurées pour les deux géométries de canaux.

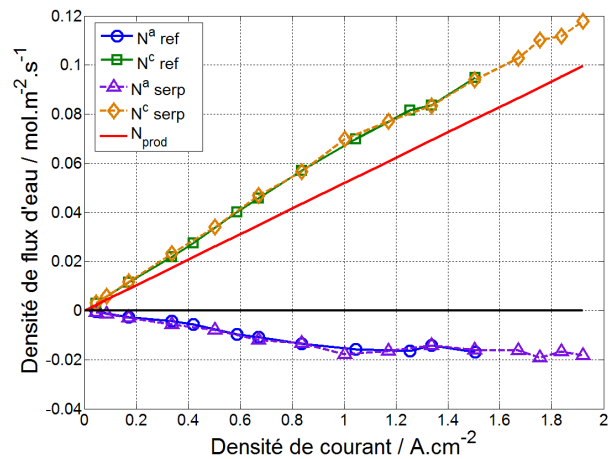
La géométrie des canaux influent donc beaucoup sur les performances électriques de la pile mais peu sur les flux d'eau.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 4.23 Comparaison des courbes de polarisation pour une géométrie de canaux en parallèle (ref) et en serpentin (serp)

IV.5.3. Conclusion sur l'influence de la géométrie des canaux

En résumé, la géométrie en serpentin amène à des vitesses d'écoulements 16 fois plus grandes que des canaux en parallèle pour notre géométrie. Cela permet notamment une

présence d'eau liquide en plus faible quantité dans les canaux et sous les dents et donc à de meilleures performances de pile. Cette performance est toutefois obtenue au détriment d'une perte de charge plus importante et donc oblige à utiliser un compresseur plus performant, synonyme d'une demande en énergie plus importante.

IV.6. Résumé de l'impact des différents paramètres étudiés sur la pile

Une liste de l'impact des différents paramètres étudiés est présentée ci-dessous. Les influences de l'humidité relative de l'hydrogène, de la température moyenne de la pile, de l'épaisseur des couches poreuses, de la présence d'une couche microporeuse ou de la géométrie des canaux sont détaillées pour chaque grandeur étudiée.

Les performances électriques de la pile dépendent (de la plus forte à la plus faible dépendance) :

- de la présence d'une MPL ou non (avec une performance particulière dans le cas $T_c > T_a$)
- de la géométrie des canaux
- de l'épaisseur des GDLs
- de la différence de température des plaques bipolaires
- de l'état d'hydratation des gaz
- de la température moyenne de la pile

Les flux d'eau dépendent :

- fortement de la différence de température des plaques bipolaires
- de l'état d'hydratation des gaz (H_2 saturé ou H_2 sec)
- faiblement de la température moyenne des plaques bipolaires.

Ils ne dépendent pas :

- de l'épaisseur des GDLs
- de la présence ou non d'une MPL
- de la géométrie des canaux

La température des électrodes

Dans l'ensemble les températures mesurées avec les fils de platine posés aux électrodes, dépendent peu des paramètres considérés au degré près. La reproductibilité et l'incertitude de mesure des fils étant liées directement à la pose manuelle des fils isolés. Cette pose manuelle produit à une erreur sur la longueur des fils, leur position sur les couches poreuses, la qualité du contact électrique sur la piste cuivrée, leur état après exposition à une flamme sur sa partie dénudée. Il est donc difficile d'être plus précis que $\pm 1^\circ\text{C}$.

Toutefois, à l'aide des fluxmètres, il a été montré que l'absence de couche microporeuse conduit à une température d'électrode plus faible amenant à un risque de saturation de l'eau plus important, ajouté à un possible retour de l'eau sous forme liquide des plaques d'alimentation vers les électrodes. La MPL a donc un double effet, celui d'empêcher par son hydrophobicité le retour de l'eau vers l'électrode et par une résistance thermique supplémentaire d'obtenir une température aux électrodes plus importante favorisant l'évacuation de l'eau sous forme vapeur.

Les mesures ont aussi permis d'observer une élévation importante de la température de l'électrode de 7°C pour un densité de courant de 1.5 A.cm^{-2} , induisant des gradients de température très importants dans les couches poreuses de l'ordre de 30 K.mm^{-1} .

Les flux de chaleur

L'influence des différents paramètres étudiés est faible sur les flux de chaleur mesurés. Une augmentation des flux de chaleur en fonction de la densité de courant est obtenue dans tous les cas. L'écart entre les flux est de $\pm 1 \text{ W}$ pour les différentes expériences, valeur proche de l'incertitude de mesure. Une bonne concordance des flux de chaleur avec les températures a été observée pour chaque expérience. Celle-ci permet le calcul de la résistance thermique équivalente des couches poreuses et d'en déduire leur conductivité *in-situ*. Une résistance thermique proche de $0.47 \pm 0.07 \text{ K.W}^{-1}$ a été calculée pour les couches poreuses munie d'une MPL quelle que soit leur épaisseur. Un effet de constriction des lignes de flux de chaleur lorsque l'épaisseur de la GDL est plus faible a été mis en évidence. Une résistance plus faible a été évaluée pour une GDL sans MPL de l'ordre de $0.34 \pm 0.07 \text{ K.W}^{-1}$.

IV.7. Conclusion

En résumé, les mesures réalisées sur l'influence de l'humidité relative de l'hydrogène, la température moyenne de la pile, l'épaisseur des couches poreuses, la présence d'une couche microporeuse ou la géométrie des canaux montre un comportement thermique de la pile similaire à celui introduit au chapitre III. Une forte non-uniformité du champ de température en fonction de la densité de courant est mesurée pour une pile en fonctionnement. Une élévation d'environ 7°C de l'AME est obtenue à $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$.

Elle est à l'origine d'écarts de températures importants entre les extrémités des couches poreuses qui induisent un transport d'eau des zones les plus chaudes vers les plus froides. La mesure des flux de chaleur montre que le transport d'eau se fait dans les couches poreuses sous forme vapeur avec une condensation de l'eau au niveau des points froids de la pile que sont les dents et les canaux des plaques d'alimentation.

Pour les performances électriques de la pile, une influence importante des couches microporeuses a été constatée. La présence des MPL permet d'éviter l'accumulation d'eau dans les électrodes, favorisant la diffusion des gaz réactifs. Au niveau thermique, la présence d'une MPL augmente la résistance thermique totale entre l'électrode et la plaque d'alimentation qui a pour conséquence : l'augmentation de la température des électrodes et donc un risque de saturation de l'eau moins important ainsi qu'une amélioration de son transport sous forme vapeur sous l'effet d'une différence de température plus grande.

Une forte amélioration des performances est aussi obtenue pour l'utilisation de canaux en serpentin, liée à un meilleur transport de l'oxygène et à une évacuation de l'eau au niveau des dents des plaques d'alimentation, facilitée par des vitesses de gaz plus importantes que pour les canaux parallèles. Ces vitesses de gaz amènent par contre, à de plus grandes pertes de charge, diminuant le gain obtenu sur les performances par l'utilisation d'une plus grande énergie pour la compression des gaz.

IV.8. Perspectives

Bien entendu, d'autres paramètres non explorés dans ce travail peuvent avoir un impact sur le transfert de chaleur et le transport d'eau dans une pile à combustible.

Dans ce travail, il a été trouvé que la résistance thermique de l'assemblage membrane-électrode d'une épaisseur de 50 μm , était négligeable devant celle des couches poreuses. En

utilisant d'autres membranes d'épaisseurs différentes, notamment plus épaisses, il aurait été intéressant de mesurer les températures d'électrodes, ainsi que les flux de chaleur et d'eau pour évaluer l'impact de l'épaisseur de la membrane sur ces grandeurs [Cai06, Jan01, Dai09].

Pour la mesure de flux d'eau, Janssen et Overvelde. [Jan01] ainsi que Dai et al. [Dai09] constatent qu'une membrane d'épaisseur plus petite, favorise le transfert d'eau à l'aide d'une résistance de diffusion plus faible qu'une membrane épaisse mais un risque de crossover plus important est à envisager. Cai et al. [Cai06] précisent également qu'une grande résistance de membrane est préjudiciable aux performances de la pile.

Majsztrik et al. [Maj07] s'intéressent à la sorption de l'eau sur des membranes d'épaisseurs différentes. Ils trouvent que la pénétration de l'eau est limitée par le transport de matière en surface pour une membrane fine à température faible, 30°C. A plus haute température, 90°C, et pour des épaisseurs de membrane plus importantes, la résistance de diffusion de l'eau à travers la membrane devient prédominante. Ces résistances d'interfaces de la membrane sont aussi prises en compte dans la modélisation de Romero et al. [Rom09].

Un autre paramètre pouvant influencer sur le transport d'eau et de chaleur est l'hydrophobicité des couches poreuses [Cho10, Ism11, Chu10]. Cho et Mench [Cho10], utilisent des couches poreuses avec un chargement en PTFE, variant de 0 à 20% pour étudier l'effet du matériau sur l'évaporation de l'eau. Ils trouvent que le taux d'évaporation de l'eau augmente quand le pourcentage de PTFE diminue. Un comportement identique est modélisé par Chun et al. [Chu10] pour la perméabilité de la MPL qui augmente quand la teneur en PTFE diminue. La conclusion inverse est donnée par Ismail et al. [Ism11]. En effet, ils mesurent une diminution de la perméabilité dans le sens perpendiculaire au plan de la couche poreuse avec la décroissance de la quantité de PTFE.

Un optimum de la teneur en PTFE dans les MPLs est obtenu par Velayutham et al. [Vel11] et Yan et al. [Yan10]. Velayutham et son équipe mesurent une teneur en PTFE optimale de 35% au sein des couches microporeuses pour un substrat contenant du PTFE pour 18% de sa masse, dans le cas d'une alimentation de la pile avec des gaz saturés. Yan et al. [Yan10] expliquent l'apparition de ce maximum par un compromis entre l'augmentation de la perméabilité au gaz de la MPL et l'augmentation de la résistance de contact entre la MPL et les électrodes avec l'augmentation de la teneur en PTFE. Ils ajoutent aussi que la technique d'imprégnation du PTFE au sein des MPL a un impact sur les performances de la pile.

Les deux techniques principalement utilisées pour l'imprégnation du PTFE sont une méthode par spray et une imprégnation à l'aide d'une encre (mélange PTFE + solvant)

déposée sur la microcouche poreuse. Yan et al. observent que le traitement par spray de la MPL amène à des fissures de la couche et que le traitement reste surfacique contrairement à l'encre. Les différentes fissures créées par la présence de PTFE ont été visualisées par Hizir et al. [Hiz10] par profilométrie optique à l'aide d'un microscope électronique à balayage, et par tomographie par Fishmann et al. [Fis11b].

Pour ce qui est de la gestion de l'eau, Ahn et al. [Ahn11] utilisent des microcouches poreuses hydrophiles dans lesquelles du polymère (Nafion 212) est incorporé. Ils observent une augmentation des performances et une diminution de la résistance au transfert de charges. L'effet de la position de la MPL a aussi été étudié par Kim et al. [Kim10]. Ils constatent que les performances de la pile sont les plus grandes pour un assemblage comportant une couche microporeuse seulement coté cathode par rapport à un assemblage contenant une MPL à chaque électrode. Comme pour ce travail, une faible performance de la pile est mesurée lorsqu'aucune MPL n'est utilisée dans la pile.

La compression de l'assemblage peut aussi voir un impact sur les performances et le transport d'eau et de chaleur dans la pile [Chi10, Lin08, Uns12, Hot07]. Chi et al. [Chi10] ont développé un modèle et des expériences pour prendre en compte les effets de la distribution non uniforme de la compression des couches poreuses. Ils trouvent que plus la compression est élevée, meilleure sont les performances. Un optimum au niveau de la compression est mesuré par Lin et al. [Lin08]. Pour une couche poreuse de $460\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, un écrasement de 64% est optimal, il est de 59% pour une GDL d'épaisseur $320\text{ }\mu\text{m}$. Bien sur cet optimum est lié à la géométrie des canaux. Il faut noter que lors de la compression la couche microporeuse ne s'écrase pas ou peu contrairement au feutre [Uns12]. Au niveau du transfert de chaleur, Hottinen et Himanen [Hot07] modélisent une non uniformité de la température suivant que la surface active se trouve face à une dent ou à un canal de la plaque d'alimentation. En effet les profils de température sont significativement impactés par l'inhomogénéité de la compression des différentes couches de la pile. Une proportion non négligeable de la chaleur générée à l'électrode passe par les dents des canaux où la résistance thermique de contact est la plus faible.

Au niveau des plaques d'alimentation, leur traitement de surface, plus ou moins hydrophobe, leur géométrie, leur composition jouent un rôle sur la gestion de l'eau et de chaleur ainsi que sur les performances de la pile [Bun10, Wan11, Kum04, Tse12]. Wang et al. [Wan11] listent, dans leur revue d'articles, la composition des différents matériaux

développés au cours de ces dernières années pour les plaques d'alimentation. Des métaux, posant souvent un problème d'oxydation, comme l'aluminium, le fer, l'inox, le titane ou le nickel ont été utilisés pour fabriquer les plaques d'alimentation. Des plaques basées sur des éléments carbonés, en graphite ou même en polymères composites ont été étudiées.

Bunmark et al. [Bun10] ont modifiés la géométrie des canaux pour améliorer les performances de la pile et prévenir l'engorgement dans les canaux. Ils utilisent des canaux obliques dirigés vers le bas et constatent une amélioration des performances lorsque ces plaques d'alimentation sont utilisées à l'anode. Ils identifient ce gain de performance à une meilleure diffusion de l'eau de la cathode vers l'anode. Lorsque ces plaques à canaux obliques sont mises coté air, ils observent une baisse de la performance.

Des plaques d'alimentation originales ont été développées par Kumar et Reddy [Kum04] et reprises par Tseng et al. [Tse12]. L'originalité est qu'au sein des plaques d'alimentation, on vient mettre une mousse métallique poreuse dans laquelle les gaz réactifs vont circuler. Le but de ces plaques poreuses est d'obtenir un poids et un volume plus faible qu'une plaque d'alimentation classique pour diminuer les coûts. Tseng et al [Tse12], montrent que ces mousses métalliques, d'une porosité de 95%, donnent des performances supérieures aux plaques classiques en améliorant l'écoulement des réactifs. Leur désavantage est toutefois une faible résistance à la corrosion, un traitement spécifique de ces mousses doit donc être fait.

Enfin, l'effet de la gravité aurait pu être étudié en plaçant par exemple la plaque d'alimentation en air, horizontalement vers le haut ou vers le bas. Cela a été fait par Chen et al. [Che10a] qui positionnent une pile de façon à obtenir un écoulement horizontal des gaz. Leurs expériences montrent si l'anode est placée au dessus de la cathode la pile a de meilleures performances que dans le cas contraire du fait d'une meilleure évacuation de l'eau liquide (par gravité).

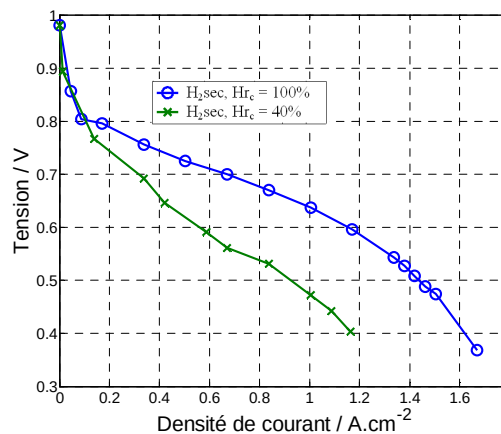
Les paramètres expérimentaux cités ici ne sont pas exhaustifs, les conditions opératoires et les spécificités pour les piles à combustible sont nombreuses. Chaque pile est presque unique, c'est ce qui fait la difficulté de travailler avec ce système multi-physique. Les différents paramètres analysés dans ce travail ont été étudiés pour des conditions de fonctionnement standards et en régime permanent. Une influence des conditions opératoires est aussi importante sur le vieillissement des piles à combustible, notamment lors des procédures de démarrage-arrêt. Ce travail se limite à l'introduction faite chapitre I des phénomènes de vieillissements qui se produisent au sein de la pile. Les résultats obtenus restent donc uniquement valables pour les conditions opératoires et les matériaux utilisés.

ANNEXE

A4.1 Influence de l'humidité relative de l'air avec de l'hydrogène sec

A4.1.1. Influence de l'humidité relative de l'air sur les performances de la pile : courbe de polarisation

Dans le paragraphe IV.2, l'influence de l'humidité de l'hydrogène a été discutée. Il a été observé que seules les densités de flux d'eau sont impactées par l'utilisation d'hydrogène sec. A cause d'une saturation rapide de l'hydrogène, les performances de la pile ne sont que peu affectées par la diminution de l'humidité relative de l'hydrogène. Dans cette annexe, l'influence de l'humidité relative de l'air sur les performances est présentée pour le cas d'une pile alimentée avec de l'air humidifié en entrée à 40% et de l'hydrogène sec. Les différentes couches qui composent la pile sont identiques au cas référent.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ C$

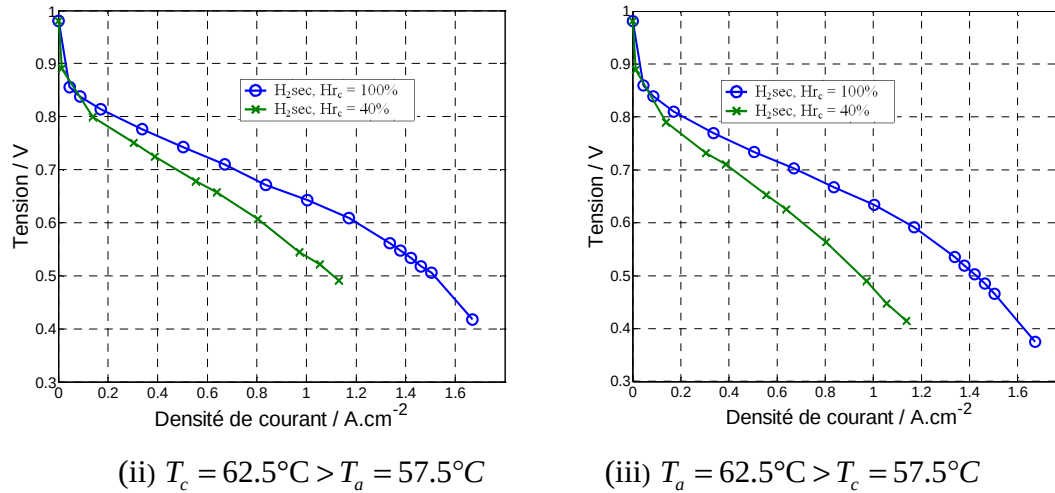


Figure 4.24 Comparaison des courbes de polarisation pour une pile alimentée en hydrogène sec et en air saturé (H_2 sec, $HR_c = 100\%$) ou humidifié à 40% en entrée (H_2 sec, $HR_c = 40\%$)

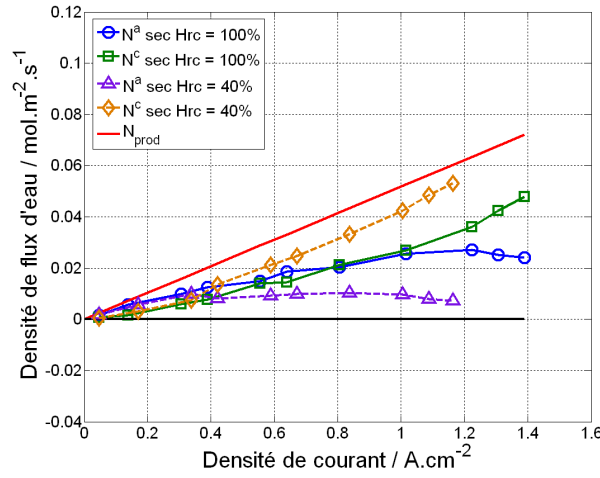
La figure 4.24 présente la comparaison des courbes de polarisation pour une pile alimentée en hydrogène sec et en air saturé (H_2 sec, $HR_c = 100\%$) ou humidifié à 40% en entrée (H_2 sec, $HR_c = 40\%$). On observe une chute rapide de la tension lorsque l'humidité relative de l'air en entrée est de 40% pour les trois configurations thermiques. En effet, la quantité d'eau transportée par l'air étant beaucoup plus faible que pour de l'air saturé, l'humidification de la membrane se fait difficilement. Dans une membrane peu hydratée, la conductivité protonique chute rapidement et induit des tensions de pile beaucoup plus faibles [Mal12].

La tension la plus grande pour $HR_c = 40\%$ est obtenue dans le cas $T_c > T_a$ (figure 4.24ii). Une tension de 0.5 V est mesurée à $j = 1.1 \text{ A.cm}^{-2}$ contre 0.4 V pour $T_a = T_c$ (figure 4.24i) et $T_a > T_c$ (figure 4.24iii). Lorsque la température de la plaque d'alimentation en hydrogène est la plus froide ($T_a = 57.5^\circ\text{C}$), un flux d'eau plus important traverse la membrane de la cathode vers l'anode (figure 4.25ii) : cette configuration thermique semble donc favorable à une meilleure humidification de la membrane expliquant les meilleures performances.

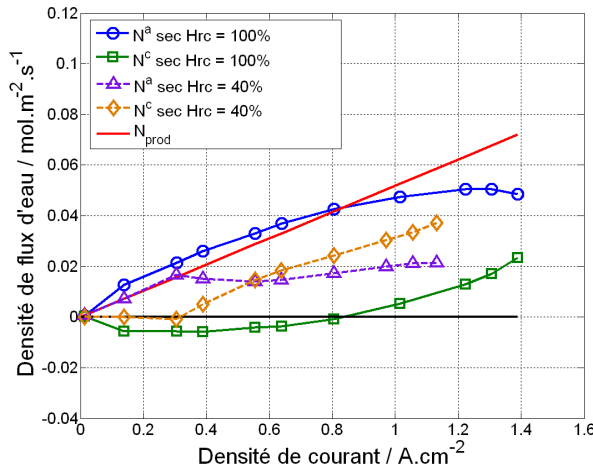
A4.1.2. Influence de l'humidité relative de l'air sur les densités de flux d'eau

La figure 4.25 présente les mesures de densités de flux d'eau en fonction de la densité de courant établies par un bilan d'eau côté anode pour une pile alimentée en air humidifié en entrée à 40%. Ces mesures sont comparées aux résultats obtenus pour une pile fonctionnant

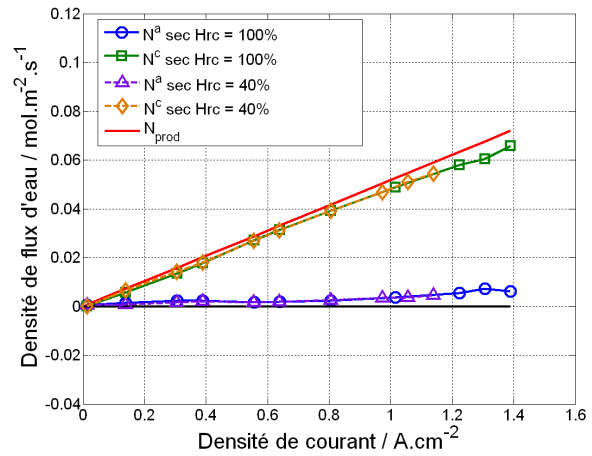
en hydrogène sec et en air saturé afin d'observer l'influence de l'humidité relative de l'air sur le transport d'eau.



(i) $T_c = T_a = 60^\circ\text{C}$



(ii) $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$



(iii) $T_a = 62.5^\circ\text{C} > T_c = 57.5^\circ\text{C}$

Figure 4.25 Comparaison des courbes de polarisation pour une pile alimentée en hydrogène sec et en air saturé ($HR_c = 100\%$) ou humidifié à 40% en entrée ($HR_c = 40\%$)

Lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.25i), on observe une densité de flux d'eau traversant la couche poreuse côté anode, égal au flux d'eau traversant la membrane, positif et d'une valeur constante proche de $0.01 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, à partir d'une densité de courant de 0.4 A.cm^{-2} jusqu'à 1.2 A.cm^{-2} . Cette valeur est bien en dessous de celle mesurée lorsque de l'air saturé est envoyé dans la pile. Cela s'explique par le fait qu'avec 40% d'humidité relative de l'air, une quantité d'eau beaucoup moins importante entre dans la pile. De plus, la membrane étant peu hydratée, des résistances notamment d'interfaces au niveau de la surface de la membrane peuvent augmenter la résistance au transport de l'eau au sein de l'assemblage membrane-électrode.

Lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.25ii), une densité de flux, à travers la couche poreuse côté cathode noté N^c , nulle est mesurée pour j compris entre 0.04 et 0.3 $A.cm^{-2}$. Toute l'eau sort côté anode. Contrairement à une humidité en air de 40% en entrée, pour de l'air saturé, un flux négatif dirigé du canal vers la cathode est mesuré jusqu'à 0.8 $A.cm^{-2}$. Au-delà de 0.3 $A.cm^{-2}$, N^a reste proche d'une valeur de 0.02 $mol.m^{-2}.s^{-1}$ pendant que N^c augmente en fonction de la densité de courant. La valeur de N^a reste toutefois beaucoup plus petite que celle d'une pile fonctionnant en air saturé. Une quantité d'eau deux fois moins importante sort côté canal hydrogène.

Lorsque $T_a > T_c$ (figure 4.25iii), les flux pour les deux expériences sont égaux. Une densité de flux d'eau très faible traverse la membrane (N^a proche de zéro), toute l'eau produite sort du côté le plus froid, à la plaque d'alimentation en air ($T_c = 57.5^\circ C$).

A4.1.3. Conclusion sur l'influence de l'humidité relative de l'air

L'humidité relative de l'air a donc un impact beaucoup plus grand sur le transport d'eau et les performances de pile que l'humidité relative de l'hydrogène. En effet, l'air transporte en entrée, pour nos stœchiométries, cinq fois plus d'eau que l'hydrogène. Toutefois, travailler avec des gaz secs ne privilégie pas un comportement optimum de la pile.

A4.2. Influence de la température moyenne de la pile

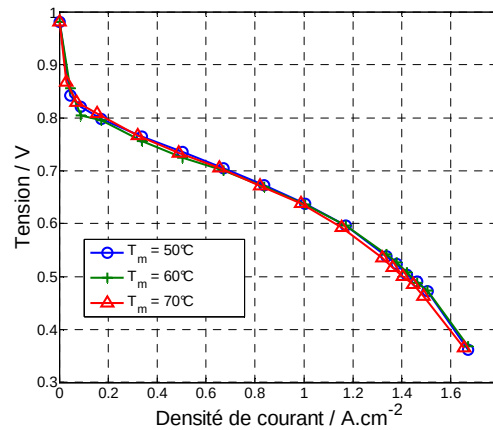
Tout au long de ce travail, les expériences réalisées ont permis de mettre en évidence le fort impact de la différence de température des plaques d'alimentation ainsi que des gradients de températures au sein des couches poreuses sur le transport d'eau. Il est aussi intéressant de mesurer l'influence de la température moyenne de la pile. Pour cela, la différence de température des plaques d'alimentation est toujours égale à 0, 5 ou $-5^\circ C$ mais la température moyenne est imposée à 50, 60 et $70^\circ C$ (Tableau 4.1). Tous les résultats présentés ci-dessous ont été réalisés pour un assemblage équivalent au cas de référence. Seule l'utilisation d'hydrogène sec diffère. Les fils de platine et les fluxmètres n'ont pas été implantés pour cette expérience. Les résultats de mesure de température à l'électrode et de flux de chaleur ne seront donc pas présentés.

$T_a / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
50	50	50
47.5	52.5	50
52.5	47.5	50
60	60	60
57.5	62.5	60
62.5	57.5	60
70	70	70
67.5	72.5	70
72.5	67.5	70

Tableau 4.1. Température des plaques d'alimentation en hydrogène (T_a) et air (T_c) et de la température moyenne (estimée) de la pile correspondant à la figure 4.26.

A4.2.1. Influence de la température moyenne sur les performances de la pile : courbe de polarisation

L'influence de la température moyenne sur les performances de la pile est tout d'abord présentée figure 4.26.



(i) $T_c = T_a$

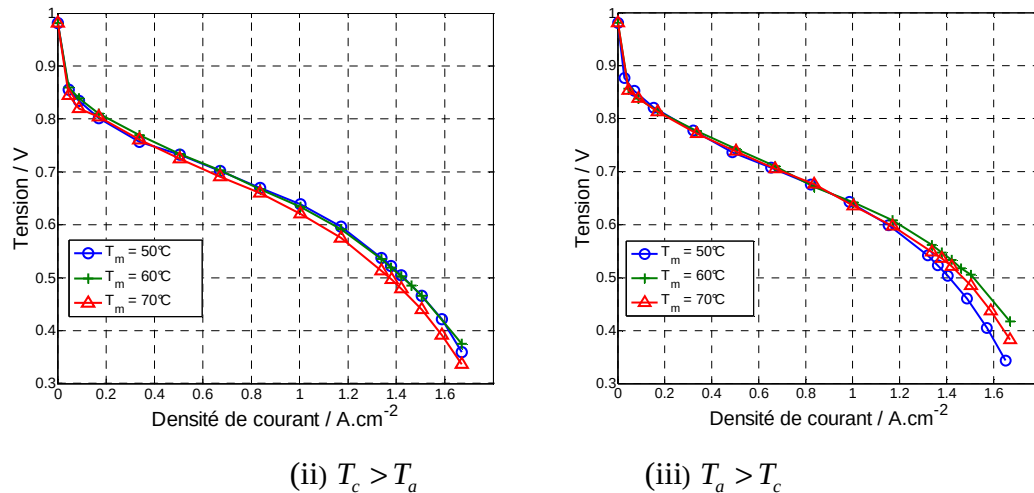


Figure 4.26 Mesure de la tension en fonction de la densité de courant pour les différentes configurations thermiques utilisées (Tableau 4.1)

On observe que pour toutes les configurations thermiques utilisées, la variation de la température moyenne de la pile, entre 50 et 70°C, n'a qu'un faible impact sur la performance électrique de la cellule.

Lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.26ii), sur toute la plage de densité de courant, les performances de la pile à une température moyenne de 70°C sont légèrement moins bonnes. Un écart de 30 mV est mesuré à $j = 1.6 \text{ A.cm}^{-2}$.

Au contraire, lorsque $T_a > T_c$ (figure 4.26iii), une tension plus faible est mesurée pour une température moyenne de pile de 50°C avec un écart de 50 mV est obtenu pour $j = 1.6 \text{ A.cm}^{-2}$. Dans l'ensemble, une température moyenne de 60°C semble être optimale.

A4.2.2. Influence de la température moyenne sur les densités de flux d'eau.

La figure 4.27 montre l'influence de la température moyenne de la pile sur les densités de flux d'eau en fonction de la densité de courant et pour les différentes configurations thermiques utilisées (Tableau 4.1). On observe encore une fois une forte influence de la différence de température des plaques bipolaires sur le transport de l'eau. La quantité d'eau la plus importante sortant vers le canal hydrogène est obtenue pour $T_c > T_a$ et inversement la densité de flux d'eau la plus importante sortant coté air est obtenue $T_a > T_c$. Pour ce qui est de l'influence de la température moyenne sur les densités de flux d'eau, celle-ci reste faible pour toutes les configurations thermiques.

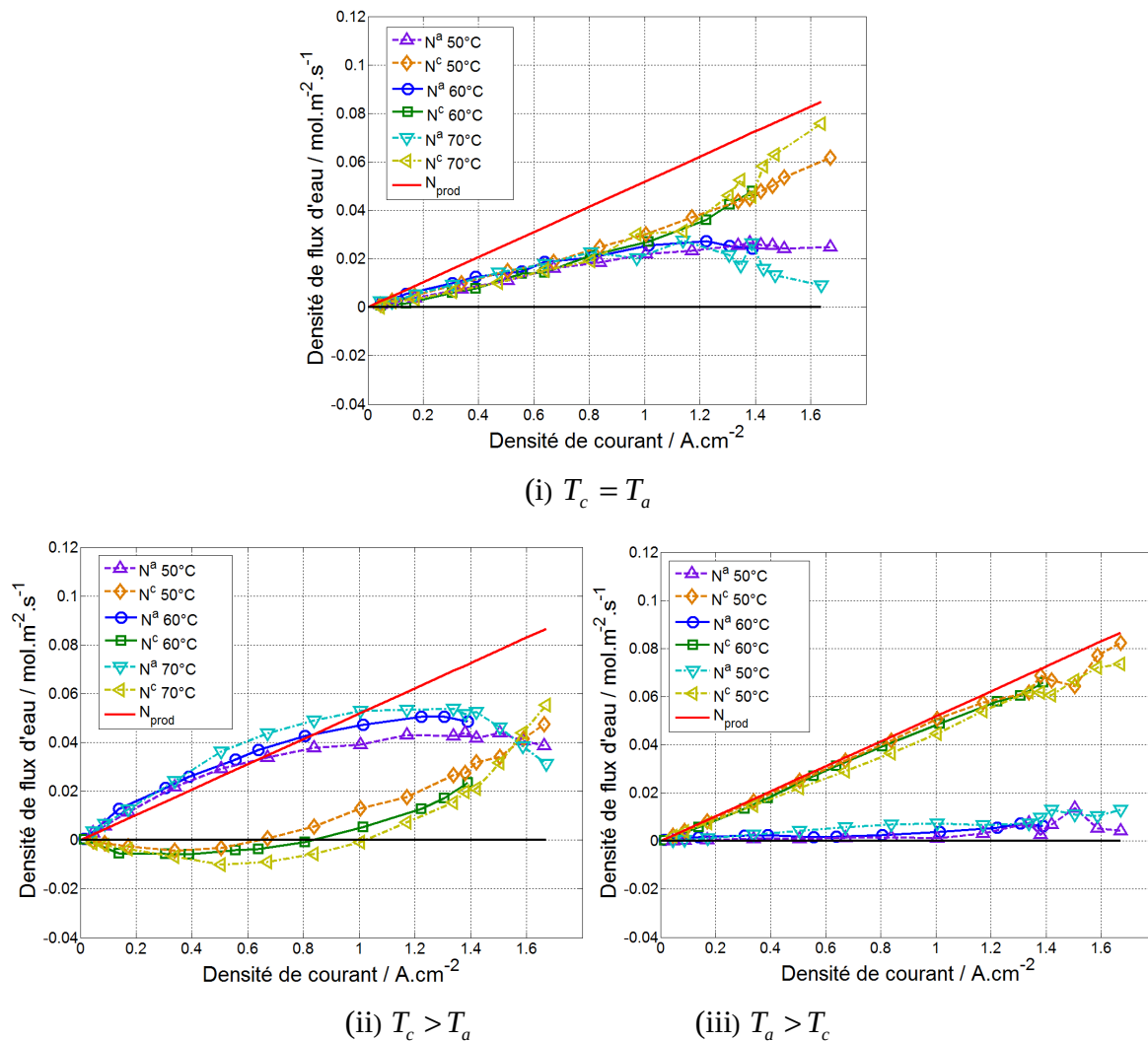


Figure 4.27 Mesure des densités de flux d'eau en fonction de la densité de courant pour différentes configurations thermiques (Tableau 4.1)

Plus précisément, lorsque $T_a = T_c$ (figure 4.27i), les densités de flux d'eau sont égales pour une densité de courant inférieure à 1 A.cm^{-2} . Au-delà de cette valeur, on observe une diminution de N^a pour une température moyenne de 70°C jusqu'à $0.01 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour $j = 1.6 \text{ A.cm}^{-2}$ contre $0.025 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ lorsque $T_m = 50$ et 60°C .

Lorsque $T_c > T_a$ (figure 4.27ii), N^a augmente avec T_m quelle que soit la densité de courant. Cette tendance peut s'expliquer par la variation de la pression de vapeur avec la température. Lorsque la température augmente, une quantité d'eau plus importante peut être transportée.

Lorsque $T_a > T_c$ (figure 4.27iii), on observe une augmentation égale de N^a avec la densité de courant pour toutes les températures moyennes. Cette élévation reste faible, de l'ordre de $0.01 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour $j = 1.6 \text{ A.cm}^{-2}$ puisqu'ici nous travaillons en hydrogène sec.

A4.2.3. Conclusion sur l'influence de la température moyenne de la cellule

L'influence de la température moyenne de la cellule sur les performances et le transport d'eau dans la pile reste faible vis-à-vis, par exemple, de la différence de température des plaques d'alimentation. Une température de fonctionnement de 60°C semble donner les meilleures performances pour cette expérience.

A4.3. Influence d'une différence de température des plaques d'alimentation de 20 °C pour toutes les densités de courant

Après avoir comparé l'influence de la différence de température des plaques d'alimentation pour une densité de courant de 0.5 A.cm^{-2} dans le paragraphe II.3.2.2 au chapitre II, l'influence de la différence de température des plaques d'alimentation a été mesurée pour un assemblage composé de couche poreuse de $235 \mu\text{m}$ (GDL 25 BC) alimentée en gaz saturé où la température de la plaque côté cathode T_c , est imposée à 60°C pendant que celle côté anode, T_a , est imposée à 40°C. L'objectif est de valider l'impact de la température en imposant une différence de température plus importante que l'élévation de la température à l'électrode. Le but est d'obtenir un flux de chaleur dirigé de la cathode vers l'anode pour toutes les densités de courant utilisées.

A4.3.1. Influence d'une différence de température de 20°C sur les performances de la pile : courbe de polarisation

L'influence de l'écart de température de 20°C ($T_c = 60^\circ\text{C} > T_a = 40^\circ\text{C}$) sur les performances de la pile est visualisée en comparant les tensions de pile mesurées pour cette configuration de température des plaques d'alimentation avec celles obtenues pour un écart de température de 5°C ($T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$) pour une GDL BC d'épaisseur $235 \mu\text{m}$ munie d'une MPL.

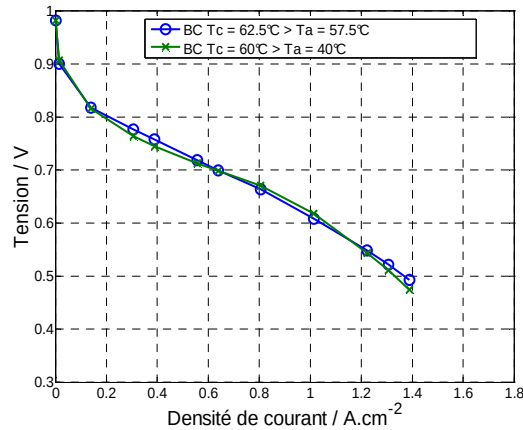


Figure 4.28 Comparaison de la courbe de polarisation pour une différence de température de 20°C ($T_c = 60^\circ\text{C} > T_a = 40^\circ\text{C}$) et une différence de 5°C ($T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$) pour une couche poreuse fine (190 μm - 25BC)

Sur la figure 4.28, on observe que l'amplitude de la différence de température n'a pas d'influence sur la tension de la pile pour toutes les densités de courant.

A4.3.2. Influence d'une différence de température de 20°C sur les densités de flux d'eau

L'influence de l'écart de température sur le transport de l'eau est présenté figure 4.29. Lorsque $T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$, on observe que la densité de flux d'eau traversant la couche poreuse côté anode N^a est positive est supérieur à la quantité produite d'eau jusqu'à une densité de courant de 0.9 A.cm^{-2} . N^a reste à une valeur de $0.05 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ jusqu'à $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$. N^c est, quant à lui, d'abord négatif, dirigé du canal vers l'électrode et s'inverse pour une densité de courant de 0.9 A.cm^{-2} , dû à l'inversion du gradient de température, cause d'une température d'électrode supérieure à celle de la plaque d'alimentation en air (figure 4.14ii).

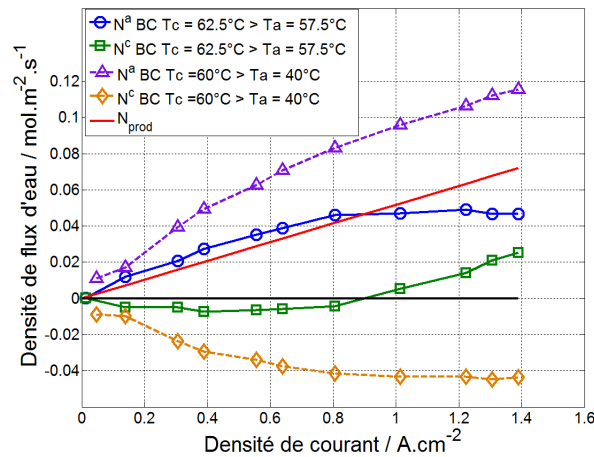


Figure 4.29 Comparaison des densités de flux d'eau pour une différence de température de 20°C ($T_c = 60^\circ\text{C} > T_a = 40^\circ\text{C}$) et une différence de 5°C ($T_c = 62.5^\circ\text{C} > T_a = 57.5^\circ\text{C}$) pour une couche poreuse fine ($190\ \mu\text{m}$ - 25BC)

Lorsque un écart de température de 20°C est utilisé ($T_c = 60^\circ\text{C} > T_a = 40^\circ\text{C}$), les densités de flux d'eau sont complètement différentes. N^a est toujours positif mais la quantité d'eau sortant vers le canal en hydrogène, est jusqu'à deux fois supérieure à celle obtenue pour une différence de température de 5°C . De plus, l'écart de température étant suffisant pour obtenir une température de plaque côté cathode toujours supérieure à l'électrode, on mesure une densité de flux N^c toujours négative, dirigé du canal vers l'électrode, pour toutes les densités de courant. Cela montre encore une fois le fort impact de la température sur le transport de l'eau. Cet écart de température de 20°C est toutefois assez éloigné d'un fonctionnement standard d'une pile à combustible.

Chapitre 5 Modélisation 2D du transport de l'eau en cœur de pile

– Prise en compte du caractère non isotherme de la cellule

V.1. Synthèse bibliographique	150
V.2. Champ de température.....	153
V.3. Transport d'eau – modèle 1D.....	154
V.3.1. Transport de l'eau en phase vapeur dans la couche poreuse.....	155
V.3.2. Transport de l'eau en phase liquide dans la couche poreuse.....	158
V.3.3. Transport de l'eau dans la membrane.....	159
V.3.4. Transport de l'eau dans les électrodes.....	165
V.3.5. Modèle 1D – Analogie électrique	165
V.4. Transport d'eau le long des canaux – La 2^{ème} dimension.....	169
V.5. Résultats de la modélisation	172
V.5.1. Encadrement du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m pour $\zeta = 0$	172
V.5.2. Encadrement du coefficient de transport électro-osmotique dans la membrane ζ pour un coefficient de diffusion constant $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	186
V.5.3 Etude du transport d'eau à l'anode lorsque $T_a > T_c$ pour un coefficient de diffusion constant $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et pour $\zeta = 0$ et 0.55 au point de fonctionnement $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$..	193
V.6. Conclusion et perspectives du modèle	197

La pile à combustible est un système multiphysique dans lequel plusieurs phénomènes couplés, tels que le transfert de charge de chaleur et d'eau, s'y produisent. Le transfert de charge est inhérent au principe même de la pile. La réaction chimique libère des protons qui vont passer au travers de l'électrolyte pendant que les électrons sont transportés d'une électrode à l'autre. De plus, cette réaction étant exothermique, une source de chaleur est produite au sein des électrodes et un transfert de chaleur a lieu (chapitre III). Ajouté à cela, une production d'eau est obtenue à la cathode et l'eau va circuler dans les différents éléments qui composent la PEMFC. Ces trois transports d'eau, de chaleur et de charges sont intimement couplés. En effet, l'état d'hydratation de la membrane a une incidence directe sur le transport de charge par l'intermédiaire de la diminution de conductivité protonique avec la teneur en eau [Mal12]. De même, les chapitres précédents ont montrés un fort impact de la température, par conséquent du transfert de chaleur, sur le transport d'eau. La puissance

électrique de la pile est directement impactée par les interactions entre tous ces transports, il est donc nécessaire d'établir une modélisation prenant en compte ces différents phénomènes. Une modélisation de tous les couplages étant difficile, on s'attachera ici à développer un modèle centré sur le transport de l'eau et le couplage avec le transport de chaleur. L'évolution de la concentration en eau le long des canaux est étudiée. L'effet de la température est pris en compte à travers la pression de vapeur saturante agissant sur la concentration en eau aux électrodes et dans les canaux.

V.1. Synthèse bibliographique

Dans la littérature, de multiples simulations numériques sont développées. De nombreux paramètres et descriptions géométriques sont utilisés du fait de la nature même du système étudié. Siegel [Sie08] établit un résumé des différentes stratégies employées pour la modélisation des piles. Tout d'abord, différentes approches peuvent être envisagées.

Le modèle peut être analytique (les théories qui gouvernent le phénomène sont connues) [Sta96, Sta98], semi-empirique (des équations empiriques sont employées quand la physique est difficile à modéliser) [Spr91, Mag96, Ngu93], ou empirique. Une approche mécanistique avec une connaissance plus ou moins précise de la physique et de l'électrochimie gouvernant les phénomènes internes au système peut être envisagée à la fois à l'échelle macroscopique et microscopique [Ber91, Ber92, Ber02, Ber03, Ful93, Ngu04, Dut01].

Le système peut être modélisé en régime permanent ou transitoire [Did08, Nat01, Wu09, Kha09].

On peut se limiter à une résolution sur une cellule ou étudier un stack en incorporant même les auxiliaires.

Le domaine de calcul peut être unique ou multiples. Unique, si l'on considère que le même type d'équation gouvernent les différentes régions. Par exemple, Gurau et al. [Gur98] montrent que les équations différentielles qui gouvernent l'écoulement des gaz dans les canaux des plaques d'alimentation ont la même formulation mathématique que les équations qui gouvernent la diffusion des gaz aux électrodes. Les équations utilisées sont écrites sous une forme générique de convection-diffusion. Multiples, si on utilise différentes équations pour chaque région. Par exemple, les équations de Stefan-Maxwell pour décrire la diffusion des gaz, l'équation de Nernst-Planck pour décrire le mouvement des espèces chimique dans les électrodes et la membrane ou l'équation de Butler-Volmer pour décrire la cinétique des

électrodes. Un des premiers modèles développés pour les PEMFC utilisant une approche multi-domaines est faite par Bernardi et Verbrugge [Ber91, Ber92]. Il développe un modèle unidimensionnel, isotherme, en régime permanent, qui décrit le transport d'eau, le transport des réactifs, ainsi que la résistance ohmique et les surtensions d'activation. Le modèle est utilisé pour prédire la tension de la pile en fonction du courant et le transport de l'eau.

La dimension spatiale peut être à une, deux ou trois dimensions. Les modèles à une dimension, souvent dans la direction transverse à l'électrolyte, permettent une modélisation analytique et décrivent les phénomènes de transport avec précision. Baschuk et Li [Bas00] évaluent les performances électriques en fonction du degré de noyage pour une demi-cellule. Djilali et Lu [Dji02] développent un modèle se focalisant sur les effets non isotherme et non isobare. Ils calculent qu'une différence de température de l'ordre de 1 à 5°C pouvait exister entre la plaque bipolaire et l'électrode, dépendant de la densité de courant et des propriétés thermo-physiques des matériaux utilisés. Weber et Newman [Web06] montrent que la condensation à travers la couche poreuse a un effet significatif à fortes densités de courant. Ils nomment ce phénomène le « heat pipe effect », plus précisément une évaporation de l'eau à l'électrode et une condensation le long de la couche poreuse ou au niveau des plaques bipolaires (notamment en dessous des dents des canaux). Djilali et Lu [Dji02] et Costamagna [Cos01] suggèrent qu'une dimension supplémentaire doit être utilisée pour tenir compte de la variation de la température et de la composition des gaz dans les canaux d'alimentation.

Durant les 15 dernières années, de nombreuses simulations 2D ont été développées [Sin99, Hsi00, Jan01, Wan01, Row01, You02, Bau04, Sie04, Ber04, Zho06, Liu06, Mur06, Fre06, Afs10, Bas09, Bur09, Chu10a, Kha09, Wan06, Web10] mais souvent de façon isotherme [Sin99, Hsi00, Jan01, You02, Bau04, Sie04, Ber04]. Les couplages entre les transferts de chaleur et de matière sont étudiés par Rowe et Li [Row01] et Freunberger et al. [Fre06]. Ils montrent qu'il existe une non-uniformité de la température dans le cœur de pile. La température est plus élevée au niveau de l'assemblage membrane-électrode que dans les plaques d'alimentation.

Cette différence de température a un fort impact lorsqu'on considère une modélisation diphasique de l'écoulement d'eau à travers la pile [Nat01, Wan01, Jan01, You02, Sie04, Afs10, Bas09, Chu10a]. Natarajan et Nguyen [Nat01] sont les premiers à décrire les écoulements diphasiques dans les couches poreuses des PEMFC. Ils utilisent les lois de Darcy

généralisées et supposent que l'eau liquide s'écoule de l'électrode vers le canal par capillarité. Wang et al. [Wan01], utilisent eux la théorie des mélanges multiphasiques [Wan97] (M^2) pour décrire ces écoulements. Le modèle M^2 est beaucoup utilisé dans des travaux de simulation numérique [Wan01, Afs10, You02, Pas04].

Wang et Wang [Wan06] proposent un modèle prenant en compte le couplage de l'écoulement diphasique de l'eau avec le transport des espèces réactives, le transfert de chaleur et les processus électrochimiques. Le but est d'étudier la distribution de l'eau liquide et l'engorgement des électrodes d'une pile à combustible. Les résultats numériques révèlent que la diffusion sous forme vapeur augmente l'extirpation de l'eau (la saturation en eau diminue) se trouvant dans la partie de la couche poreuse exposée à l'écoulement des canaux d'alimentation et accentue l'engorgement sous les dents. Dans un même temps, la diffusion de l'eau sous forme vapeur, fournit un mécanisme de transfert de la chaleur qui consiste à l'évaporation de l'eau au point chaud de la pile, les électrodes, et une condensation sur les surfaces froides de la pile, les dents des plaques d'alimentation. Ce mécanisme est le *heat pipe effect* [Web06]. Basu et al. [Bas09] utilisent le modèle développé par Wang et Wang et montrent que la conductivité thermique de la couche poreuse a un impact majeur sur le changement de phase. La condensation de l'eau sous la dent est sensiblement réduite, soit en diminuant l'humidité relative en entrée ou augmentant la conductivité thermique de la GDL.

Pharoah et al. [Pha06] montrent, en utilisant un modèle 2D côté cathode, que l'anisotropie des différents coefficients de transport (coefficient de diffusion, conductivité électrique, thermique, ou la perméabilité) dans les couches poreuses et électrodes, influent sensiblement sur les prédictions des modèles, notamment ici sur la densité de courant sous les dents ou sous les canaux. Weber [Web10], en utilisant un modèle diphasique et incorporant une distribution gaussienne de l'angle de contact entre la goutte d'eau et les fibres de la couche poreuse, montre que la convection de l'eau liquide à travers le milieu poreux ne provoque pas une augmentation de la saturation affectant la diffusion des gaz. Khandelwal et al. [Kha09] développent un modèle diphasique semi-empirique en régime transitoire pour étudier la distribution de l'eau après un arrêt de la pile, cette question étant importante pour la durabilité des piles en démarrage à froid notamment. Le modèle prend en compte un écoulement par capillarité et changement de phase dans la couche poreuse et une diffusion associée à un flux thermo-osmotique au niveau de la membrane. Les résultats montrent que dans les couches

poreuses, le transport par capillarité est dominant jusqu'à une saturation limite, après quoi l'élimination de l'eau est dominé par un flux d'eau induit par le changement de phase.

Lorsqu'une dimension supplémentaire est apportée, la solution numérique est quasi obligatoire. De nombreux travaux portant sur des simulations numériques 3D ont été accomplis dans différents groupes [Ngu, Mne, Van, Ies]. Dans l'ensemble, les simulations 3D conduisent à des temps de calcul élevés, en particulier lorsque des écoulements diphasiques sont considérés.

Il est difficile de faire une liste exhaustive des modèles développés en pile à combustible. En effet la complexité du problème, par les nombreux phénomènes physicochimiques qui s'y produisent, font qu'ils est possible d'utiliser un nombre important de mécanismes pour expliquer les différents transports et mécanismes se déroulant au sein de la pile. En général, les modèles permettent de simuler les performances électriques de la pile en ajustant de manière optimale les paramètres du modèle. A l'échelle macroscopique, les modèles sont des outils performants pour concevoir et développer les PEMFC. Ils permettent de prédire globalement et localement les densités de courant, la concentration des réactifs, l'apparition de l'eau liquide ou pour quelques-uns la distribution de température. Toutefois, peu d'auteurs valident leurs résultats numériques en les confrontant à l'expérience.

L'objectif de ce chapitre est de modéliser une cellule de PEMFC selon deux dimensions et de prédire en fonction de l'évolution de la concentration en eau dans les canaux et l'AME entre l'entrée et la sortie de la pile, les flux d'eau qui traversent les couches poreuses. Cette modélisation sera validée en comparant les résultats des simulations numériques avec les données expérimentales présentée chapitre II. Le balayage des paramètres du modèle tel que le coefficient de diffusion dans la membrane et le coefficient électro-osmotique permettra d'encadrer ces deux paramètres et de les comparer à la littérature expérimentale.

V.2. Champ de température

Dans ce modèle, le transfert de chaleur est pris en compte à travers la variation de la température de l'AME en fonction de la densité de courant. On suppose que l'AME est

isotherme et que sa température est égale à la moyenne des températures mesurées aux électrodes, $T_m = T_{e_a} + T_{e_c}$, pour les trois configurations thermiques (figure 5.1).

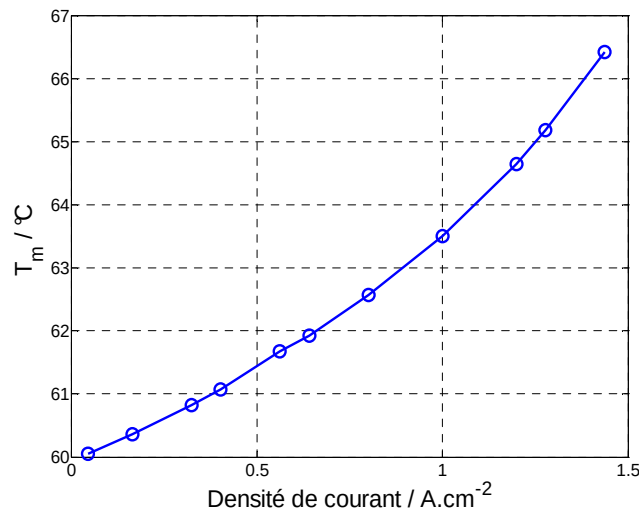


Figure 5.1 Température moyenne de l'AME en fonction de la densité de courant

On observe une élévation de la température de 6.5 °C à $j = 1.5 \text{ A.cm}^{-2}$. Cette élévation de la température des électrodes entraîne donc de forts gradients de température dans la GDL (30 K.mm⁻¹ au maximum) qui se traduisent par de forts gradients de pression de vapeur saturante qui auront une grande influence sur le transport de l'eau en phase vapeur au sein de la pile.

V.3. Transport d'eau – modèle 1D

Les mécanismes de transport de l'eau dans les PEMFC peuvent être multiples comme le montre la figure 5.2 [Dai09].

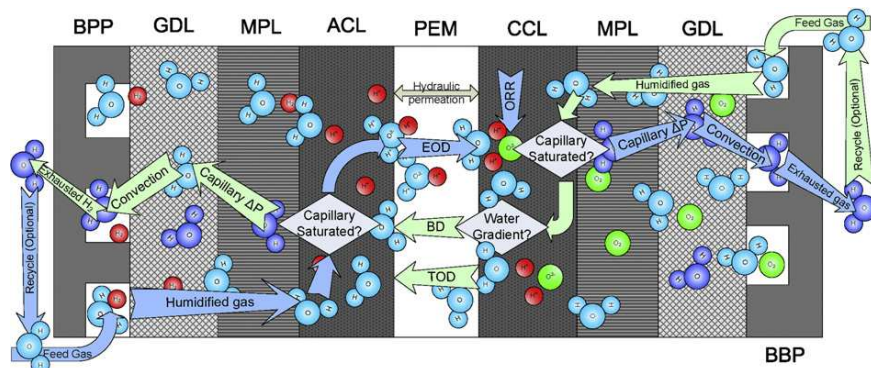


Figure 5.2 Différentes mécanismes de transport de l'eau dans une PEMFC [Dai]

La réaction électrochimique (ORR) produit de l'eau qui doit être évacuée pour ne pas encombrer les sites réactionnels. Cette eau produite, peut être transportée par diffusion dans la membrane (BD) et/ou par électro-osmose (EOD) : entrainement des molécules d'eau par les

protons hydratés [Spr91, Cos01]. D'autres effets peuvent être pris en compte au sein du polymère, comme la perméation hydraulique ou la thermo-osmose (TOD) [Den50, Tas92, Vil06], c'est-à-dire, un transport d'eau à travers la membrane en présence d'un gradient de température. Dans les électrodes et les couches poreuses, l'eau peut être transportée par diffusion, sous forme gazeuse, ou par capillarité, sous forme liquide. Dans les couches poreuses, l'entraînement et la diffusion des constituants y compris la vapeur d'eau sont généralement décrits par les équations de Stefan-Maxwell.

V.3.1. Transport de l'eau en phase vapeur dans la couche poreuse

Les mécanismes de transport de l'eau sont donc nombreux et souvent couplés. Le développement d'un modèle est donc obligatoirement soumis à des hypothèses. Conformément aux conclusions du chapitre III qui tend à montrer à partir d'une analyse thermique que l'eau traverse les couches poreuses sous forme vapeur, on considérera dans le cadre de ce modèle un transport de l'eau par diffusion moléculaire classiquement décrit par les équations de Stefan-Maxwell. De façon à simplifier la résolution, les équations de Stefan-Maxwell sont approchées par la superposition d'un transport par diffusion suivant la loi de Fick et un transport par advection dit d'« entraînement ». On fait l'hypothèse que le débit de gaz réactif qui traverse la couche de diffusion est accompagné par une quantité de vapeur d'eau en proportion égale à la quantité présente dans le canal. Cette hypothèse revient à majorer le phénomène d'entraînement.

Le débit molaire de vapeur d'eau échangé $N^{a,c}$ entre l'AME et les canaux coté anode (a) et cathode (c) est donc donné par :

$$N^{a,c} = -D_{a,c}^{eff} \frac{dC(z)}{dz} - N_{H_2O-H_2, O_2} \quad (5.1)$$

avec $D_{a,c}^{eff}$ ($m^2.s^{-1}$) le coefficient de diffusion effectif de l'eau, côté anode (a) ou cathode (c) et C ($mol.m^{-3}$) la concentration en vapeur d'eau à la position z .

$N_{H_2O-H_2, O_2}$ est le débit molaire de vapeur d'eau entraîné par le gaz réactif, en fonction du courant, tel que :

$$N_{H_2O-H_2} = \frac{j}{2F} \frac{x_{H_2O}^a}{1 - x_{H_2O}^a} ; \quad N_{H_2O-O_2} = \frac{j}{4F} \frac{x_{H_2O}^c}{1 - x_{H_2O}^c} \quad (5.2)$$

avec $x_{H_2O}^{a,c}$ la fraction molaire de vapeur d'eau dans les canaux.

Le coefficient binaire D_{ij} d'un mélange est donné par la relation suivante [Bir66] :

$$D_{ij} = \frac{a \left(\frac{\bar{T}}{\sqrt{T_{ci} T_{cj}}} \right)^b (p_{ci} p_{cj})^{1/3} (T_{ci} T_{cj})^{5/12} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{p} \quad (5.3)$$

où D_{ij} est exprimée en $cm^2.s^{-1}$, $a = 3.64 \cdot 10^{-4}$, $b = 2.334$, p la pression totale (atm), p_{ci} la pression critique de l'espèce i (atm), T_{ci} la température critique de l'espèce i (K), M_i la masse molaire de l'espèce i ($g.mol^{-1}$) et $\bar{T}$ la température moyenne entre la température du canal T_a et la température de l'AME, T_m , qui varie en fonction de la densité de courant.

Ici l'élément i est la vapeur d'eau (vap) et l'élément j , l'hydrogène (H_2) et l'oxygène (O_2) ou l'azote (N_2).

Pour une température $\bar{T} = 60^\circ C$, $D_{vap-H_2} = 1.64 \cdot 10^{-4} m^2.s^{-1}$, $D_{vap-O_2} = 3.25 \cdot 10^{-5} m^2.s^{-1}$, $D_{vap-N_2} = 3.4 \cdot 10^{-5} m^2.s^{-1}$. On constate que D_{vap-H_2} est environ 5 fois supérieur à D_{vap-O_2} et D_{vap-N_2} qui ont eux des valeurs proches. Côté air, comme trois espèces coexistent, l'eau, l'oxygène et l'azote, on peut prendre une loi des mélanges pour obtenir le coefficient binaire de l'eau dans l'air $D_{vap-Air} = 0.21 D_{vap-O_2} + 0.79 D_{vap-N_2}$.

Les couches de diffusion étant des matériaux poreux, le parcours des molécules dans le milieu est allongé par la présence de la phase solide. Ainsi, le coefficient de diffusion en milieux poreux n'a pas la même valeur qu'en milieu fluide. Il est souvent exprimé en fonction de la porosité ε du milieu par la relation de Bruggeman développée pour des lits granulaires fixes :

$$D_{a,c}^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_{vap-H_2, Air} \quad (5.4)$$

Un lit granulaire a une structure très différente d'une couche poreuse utilisée dans les piles. Tomadakis et Sotirchos [Tom93] présentent une étude numérique qui permet d'établir une relation entre le coefficient de diffusion effectif et la porosité dans un milieu fibreux :

$$D_{a,c}^{eff} = f(\varepsilon) D_{vap-H_2, Air} \quad (5.5)$$

Récemment, Pharoah et al. [Pha06] comparent les résultats de Tomadakis et Sotirchos avec la corrélation de Bruggeman. Ils montrent que la relation de Bruggeman surévalue la valeur du coefficient de diffusion :

$$0.6 < f(\varepsilon) / \varepsilon^{1.5} < 1 \quad (5.6)$$

Nam et Kaviani [Nam03] présentent des résultats similaires. De plus, ils corrigent le coefficient de diffusion effectif en présence d'eau liquide à l'aide d'une fonction décroissante de la saturation dans la GDL. Cette fonction reste proche de 1 à faible saturation.

Dans ce travail, le coefficient de diffusion binaire est corrigé à l'aide de la relation de Bruggeman. La porosité fournie par le fabricant (Sigracet®) pour la couche poreuse utilisée dans le cas référent est de 0.84 pour une épaisseur avant compression de $420 \mu m$. Or l'épaisseur de la couche poreuse utilisée dans le modèle est celle après écrasement ; elle est égale à celle du joint assurant l'étanchéité de la pile, $290 \mu m$. En supposant que le volume solide qui compose la couche poreuse reste constant pendant l'écrasement, il est possible de calculer la porosité moyenne après écrasement (Eq. 5.7). La porosité est définie par le rapport du volume des pores sur le volume total de l'échantillon. En supposant que seule l'épaisseur varie en fonction de l'écrasement (la surface de la couche poreuse reste égale à $25 cm^2$), on obtient la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{e_{GDL}^0 - (1 - 0.84)e_{GDL}}{e_{GDL}^0} \quad (5.7)$$

avec e_{GDL}^0 , l'épaisseur de la couche poreuse avant écrasement, $420 \mu m$ et e_{GDL} , l'épaisseur de la couche poreuse après écrasement, $290 \mu m$. On obtient alors $\varepsilon = 0.77$.

Bien entendu ce calcul est une approximation de l'effet d'écrasement de la couche poreuse (variation de la tortuosité, compression non uniforme). Pour une température de $60^\circ C$, les coefficients effectifs sont $D_a^{eff} = 1.15 \cdot 10^{-4} m^2.s^{-1}$ et $D_c^{eff} = 2.3 \cdot 10^{-5} m^2.s^{-1}$. Ils varient peu avec la température, respectivement $\pm 0.1 \cdot 10^{-4} m^2.s^{-1}$ et $\pm 0.2 \cdot 10^{-5} m^2.s^{-1}$ pour une température comprise entre 50 et $70^\circ C$. On peut noter que le coefficient de diffusion de l'eau dans l'hydrogène est 5 fois plus grand que dans l'oxygène.

On obtient donc les relations suivantes pour les flux d'eau vapeur par diffusion à travers les couches poreuses :

$$N_{diff}^a = \frac{D_a^{eff}}{e_{GDLa}} (C_{ea} - C_a) \quad (5.8)$$

$$N_{diff}^c = \frac{D_c^{eff}}{e_{GDLc}} (C_{ec} - C_c) \quad (5.9)$$

où e_{GDL} est l'épaisseur des couches poreuses après écrasement, C_{ea} la concentration en eau à l'anode, C_{ec} à la cathode, C_a la concentration en eau dans le canal alimenté en hydrogène et C_c dans le canal d'alimentation en air.

V.3.2. Transport de l'eau en phase liquide dans la couche poreuse

Lorsque la vapeur d'eau atteint sa pression de saturation, de l'eau liquide apparaît dans les couches poreuses. Comme introduit précédemment, de nombreux modèles présentent et simulent le transport de l'eau liquide dans la littérature. Généralement son écoulement est décrit par des lois classiques de transport en milieux poreux comme la loi de Darcy généralisée en utilisant des variations de la perméabilité relative et de la pression capillaire basées souvent sur des relations empiriques établies en géophysique. L'approche de Leverett [Kum07] est classiquement utilisée pour corrélérer la variation de la pression capillaire en fonction de la saturation, mais elle est loin de prendre en compte la géométrie et les caractéristiques d'un milieu poreux complexe tel que la GDL d'une pile à combustible. Les modèles numériques de type invasion de réseaux de pores tels que ceux développés par Prat et al. [Ceb10, Kut11, Han11] pour les couches de diffusion et les électrodes sont plus pertinents. Ils permettent d'analyser l'effet des propriétés locales des milieux (structure et mouillabilité) sur le transport diphasique. Face à la forte anisotropie et à la faible épaisseur de ces matériaux, les études expérimentales sont délicates.

Dans ce travail, le modèle développé considère qu'à saturation, toute l'eau qui n'a pas pu être transportée par diffusion sous forme vapeur à l'aide du gradient de pression de vapeur saturante (conséquence du gradient de température), est transportée sous forme liquide par N_{liq}^a côté hydrogène et N_{liq}^c côté air. Les flux d'eau liquide traversant les couches de diffusion sont donc obtenus par un bilan de matière, le mécanisme de transport n'est pas décrit.

Seul les flux liquides positifs sont pris en compte dans le modèle c'est-à-dire lorsqu'ils sont dirigés de l'électrode vers le canal. On fait donc l'hypothèse qu'un flux d'eau liquide ne peut pas être dirigé du canal vers l'électrode, la couche microporeuse empêchant tout retour de l'eau liquide vers les électrodes.

V.3.3. Transport de l'eau dans la membrane

Le transport d'eau dans une membrane de pile à combustible, dépend de l'état d'hydratation de la membrane. Il peut se faire par diffusion et par électro-osmose. L'électro-osmose est caractérisée par un coefficient électro-osmotique ξ défini comme étant égal au nombre de molécules d'eau transportées par un proton à travers la membrane en absence de gradient de concentration et de pression. Un flux d'eau associé au mécanisme de perméation hydraulique due à une différence de pression peut exister dans la membrane. La perméabilité de la membrane à l'eau est toutefois faible, de l'ordre de 10^{-18} m^2 [Ber92], ce mécanisme n'est donc pas prédominant. De plus, si la membrane présente des défauts mécaniques (perforations, fissures) ou subit des dégradations physiques et chimiques [Wu08], une perméation des gaz peut être observée. Les réactifs humidifiés peuvent directement transporter l'eau à travers la membrane.

Dans notre étude, la membrane est considérée comme un matériau homogène à l'échelle macroscopique. On se limite à la caractériser par son épaisseur, le coefficient de diffusion de l'eau D_m et par le coefficient électro-osmotique ξ , relatif au phénomène d'électro-osmose. On fera l'hypothèse que ξ et D_m peuvent être constants ou varier avec la teneur en eau.

V.3.3.1. Transport de l'eau par diffusion

Dans la membrane, l'eau contenue dans les réactifs humidifiés est adsorbée en surface et l'eau se retrouve à l'état liquide. Le flux d'eau total qui traverse la membrane par diffusion peut être exprimée par de la loi de Fick qui s'écrit dans la direction perpendiculaire au plan des électrodes :

$$N^m = -D_m \frac{dC(z)}{dz} \quad (5.10)$$

où $D_m (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$ est le coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane et $C (\text{mol}.\text{m}^{-3})$ la concentration locale en eau dans la membrane. Dans les membranes, la quantité d'eau est généralement exprimée en teneur en eau λ . Elle est égale au nombre de molécules d'eau présentes par site sulfoné de la chaîne polymère :

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} \quad (5.11)$$

En introduisant la masse équivalente de la membrane EW ($g.mol_{SO_3^-}^{-1}$), définit comme la masse de la membrane par moles de sites actifs, et la masse volumique de la membrane sèche ρ_{dry} ($g.m^{-3}$), on montre que la teneur en eau est directement liée à la concentration en eau dans la membrane C par :

$$\lambda = \frac{EW}{\rho_{dry}} C \quad (5.12)$$

La variation du volume de la membrane avec la concentration en eau est négligée. Les caractéristiques d'une membrane perfluorosulfonique proche du Nafion[®] sont $EW = 1100$ $g.mol_{SO_3^-}^{-1}$ et $\rho_{dry} = 2020$ $g.m^{-3}$. En exprimant N^m en fonction de la teneur en eau, on obtient l'expression suivante :

$$N^m = -D_m \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{d\lambda(z)}{dz} \quad (5.13)$$

Si on considère que la teneur en eau aux extrémités de la membrane côté anode λ_a et λ_c est connue, le flux d'eau transporté par diffusion est défini par :

$$N^m = D_m \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{\lambda_c - \lambda_a}{e_m} \quad (5.14)$$

avec e_m l'épaisseur de la membrane.

Aux extrémités de la membrane, la teneur en eau à l'équilibre dépend de l'activité de l'eau en contact avec le polymère. Les mécanismes de sorption étant complexes, une détermination expérimentale des variations de la teneur en eau avec l'activité de la vapeur d'eau peut être réalisée [Hun94, Spr91, Mal12]. Les courbes de sorption, décrivent la variation de la teneur en eau en fonction de l'humidité relative. Les différents travaux menés dans la littérature proposent des corrélations très dispersées [Hun94, Spr91]. En effet, Maldonado et al. [Mal12] montrent que la mesure des courbes de sorption dépend principalement du traitement thermique de la membrane et de son historique. Une membrane séchée à plus haute température aura des pores plus petits qu'une membrane traitée à plus basse température. Cela joue à la fois sur la sorption de l'eau en phase liquide ou gazeuse. Un exemple des courbes de

sorption réalisées sur du Nafion 212 (50 μm) est présentée figure 5.3 en fonction de la température de séchage T_{dry} et de la température T à laquelle elle est mesurée :

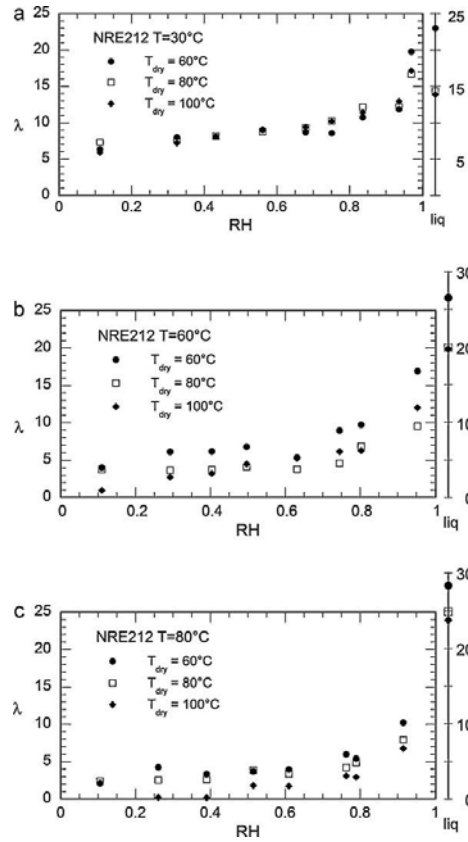


Figure 5.3 Influence de la température de séchage sur la sorption de l'eau dans du Nafion 212

On observe un effet important de la température de séchage et de la température de l'expérience sur la variation de la teneur en eau en fonction de l'humidité relative.

Dans cette étude, la pile fonctionnant à une température moyenne de 60°C, une valeur de la teneur en eau à saturation $\lambda_{sat} = 17$ sera prise dans le modèle. La variation de la teneur en eau avec l'humidité relative aux extrémités de la membrane est prise linéaire avec une teneur en eau nulle pour une humidité relative nulle. Les teneurs en eau aux électrodes λ_a et λ_c sont donc exprimées par :

$$\lambda_{a,c} = \lambda_{sat} HR_{a,c} \quad (5.15)$$

Pour un gaz parfait on peut exprimer l'humidité relative (HR) en fonction de la concentration en eau :

$$HR_{a,c} = \frac{C_{e\ a,c}}{C^{sat}(T_m)} \quad (5.16)$$

où C_{ea} est la concentration en eau à l'anode, C_{ec} à la cathode et $C^{sat}(T_m)$ la concentration en eau saturée à la température de l'AME. On obtient donc :

$$\lambda_a = \lambda_{sat} \frac{C_{ea}}{C^{sat}(T_m)} \quad (5.17)$$

$$\lambda_c = \lambda_{sat} \frac{C_{ec}}{C^{sat}(T_m)} \quad (5.18)$$

avec
$$C^{sat}(T_m) = \frac{P^{sat}(T_m)}{RT_m} \quad (5.19)$$

Pour déterminer la densité de flux d'eau qui diffuse à travers la membrane, la connaissance du coefficient de diffusion effectif D_m est nécessaire. Colinart [Col08] a répertorié dans son travail de thèse les différentes corrélations existantes. Il montre que la variation de D_m avec la teneur en eau et la température est très dispersée en fonction des différentes corrélations. Pour les mêmes raisons que précédemment, le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane dépend de l'histoire de la membrane. Selon les études le coefficient de diffusion D_m peut varier de plus d'un ordre de grandeur de 10^{-10} à $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (figure 5.4).

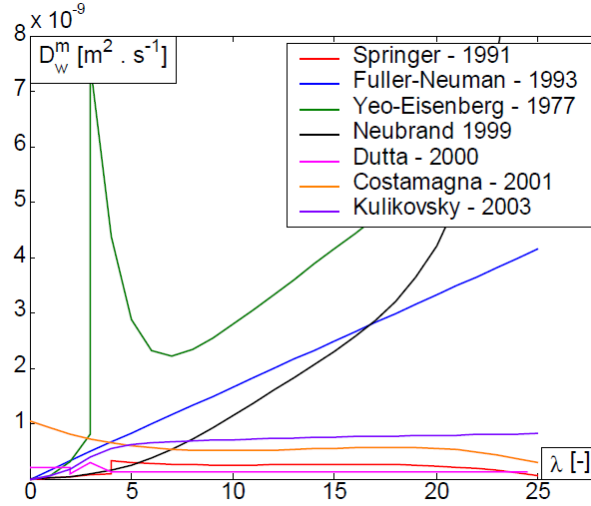


Figure 5.4 Variation de D_m en fonction de la teneur en eau pour différentes corrélations [Col08]

De plus les mesures sont généralement faites hors pile, c'est-à-dire que la membrane ne subit pas les mêmes contraintes mécaniques que celles exercées dans une pile. Au regard des résultats obtenus lors des mesures de courbes de sorption réalisées par Maldonado et al., la grande dispersion des résultats peut être expliquée par l'influence du prétraitement thermique de la membrane et de son conditionnement. En effet la différence d'ordre de grandeur peut

venir du fait que la diffusion de l'eau se fait plus facilement dans de larges pores, lorsque la membrane est hydratée de façon optimale que dans des pores plus petits. Majsztrik et al. [Maj07] ainsi que Romero et al. [Rom09] mettent en avant des résistances d'interfaces plus importantes en surface de la membrane que dans le volume de la membrane. Suivant les conditions d'assèchement en surface, les résultats sur les coefficients de diffusion peuvent différer.

Dans ce travail, une expérience a été réalisée pour mesurer le coefficient de diffusion D_m en fonction de la teneur en eau pour nos propres membranes. Pour cela, la membrane est placée entre deux plaques d'alimentation séparées par un joint pour permettre l'écoulement des gaz sur toute la surface. La température des plaques est maintenue à 65°C et différentes températures de rosée ont été utilisées pour faire varier l'humidité aux extrémités de la membrane. Le gaz utilisé des deux côtés est de l'air humidifié entre 0.33 et 0.42 côté anode et 0.54 et 0.85 côté cathode. Le flux d'eau traversant la membrane a été mesuré à l'aide d'un bilan matière côté anode similaire à l'expérience de la mesure des flux d'eau présentée chapitre II. Cette mesure permet d'obtenir la variation du coefficient de diffusion effectif de la membrane en fonction de la teneur en eau moyenne ($\lambda_m = (\lambda_a + \lambda_c)/2$). La figure 5.5 montre les résultats expérimentaux obtenus :

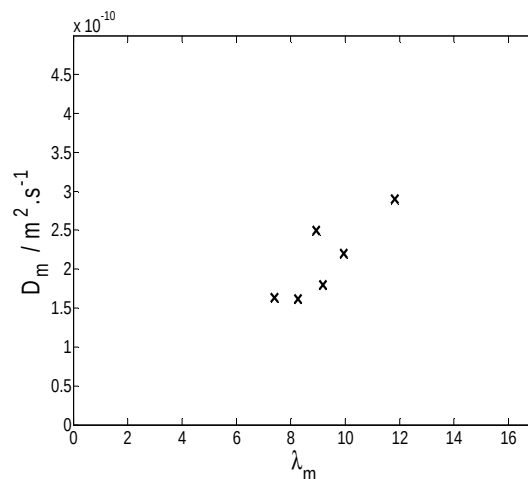


Figure 5.5 Variation de D_m en fonction de la teneur en eau moyenne dans le cadre de notre expérience

On remarque que les valeurs sont comprises entre 1.5 et 3 $10^{-10} m^2.s^{-1}$ pour des teneurs en eau moyennes variant de 7 à 13, mais il est difficile de dégager une loi de variation. C'est pourquoi dans la modélisation plusieurs valeurs de D_m seront utilisées pour encadrer la valeur du coefficient de diffusion de la membrane en fonction des mesures de flux d'eau effectués chapitre II.

V.3.3.2. Transport de l'eau par électro-osmose

Les membranes perfluorosulfoniques sont utilisées comme conducteur protonique dans les PEMFC. Les protons qui traversent la membrane polymère de l'anode vers la cathode sont hydratés avec une ou plusieurs molécules d'eau ($H^+(H_2O)^n$). Le flux protonique induit donc un flux d'eau appelé flux électro-osmotique caractérisé par son coefficient de transport électro-osmotique ξ qui donne le nombre de molécules d'eau transportées par un proton :

$$\xi = \frac{n_{H_2O}}{n_{H^+}} \quad (5.20)$$

La densité de flux d'eau transportée par électro-osmose est alors directement proportionnelle au nombre de molécules d'eau transportées et à la densité de courant j .

$$N_m^{EO} = \xi \frac{j}{F} \quad (5.21)$$

avec F la constante de Faraday.

Comme pour le coefficient de diffusion, de nombreuses études [Spr91, Dut01, Ful92, Ren97, Ren01, Ise99, Ge06, Luo2010, Pen11] se sont penchées sur le coefficient électro-osmotique ξ . Plusieurs corrélations ont été développées et en général, il a été trouvé que ξ augmente lorsque la teneur en eau augmente [Spr91, Dut01, Ful92, Ren97, Ren01, Ise99, Ge06, Luo10]. Pivovar [Piv06] fait une revue des différentes techniques employées pour mesurer ξ et décrit les avantages et inconvénients de chaque méthode. Ge et al. [Ge06] ainsi que Luo et al. [Luo10], utilisent une méthode basée sur « la pompe à hydrogène ». Pour cela ils utilisent deux électrodes séparées par la membrane alimentée en hydrogène et imposent une tension entre l'anode et la cathode. Cela conduit à l'oxydation de l'hydrogène en protons à l'anode, au transport des protons à travers la membrane vers la cathode et à la réformation de l'hydrogène à la cathode. Chaque compartiment est contrôlé en flux de gaz humidifiés et en pression. Ge et al. obtiennent un coefficient electro-osmotique compris entre 0.3 et 1.1 pour λ variant de 2 à 12. Luo et al. [Luo10] ; trouvent que $\xi = [1.1 - 1.9]$ pour $\lambda = [11 - 18]$. Le souci de cette manipulation est qu'un gradient de concentration en eau est créé et peut perturber la mesure. Peng et al. [Pen11] ont réussi à mesurer ξ en s'affranchissant du flux d'eau induit par la différence de concentration. Ils imposent la concentration en eau à l'anode et à la cathode à l'aide d'un écoulement en hydrogène humidifié bouclé. Ils placent entre les deux électrodes un capteur de concentration pour s'assurer que la concentration est la même côté anode et

cathode. Contrairement à toutes les mesures effectuées, ils observent une diminution de ξ de 0.8 à 0.1 pour des teneurs en eau comprise entre 2 et 8. Pour ce qui est de la variation de ξ avec la température, tous les travaux mesurent une augmentation du coefficient avec l'élévation de la température. Deux travaux [Zad94, Gal09] établissent que le coefficient électro-osmotique est constant et égale à 1, c'est-à-dire que le proton est transporté que sous forme hydroxonium (H_3O^+).

Face à la multitude de valeur de ξ dans la littérature, plusieurs valeurs seront utilisées et encadrées à l'aide des densités de flux d'eau mesurées au chapitre II pour les trois configurations thermiques.

V.3.4. Transport de l'eau dans les électrodes

Les électrodes sont le lieu des demi-réactions électrochimiques dans les PEMFC. Comme décrit au chapitre I, elles réalisent le point de triple contact, c'est-à-dire un contact entre, le carbone conducteur électrique qui la compose, l'électrolyte et le platine servant de catalyseur pour la réaction des gaz. A la cathode l'eau créée est transportée vers la membrane et/ou vers les couches poreuses. Dans ce travail, on ne modélise pas le transport dans les électrodes : la quantité d'eau est supposée uniforme.

V.3.5. Modèle 1D – Analogie électrique

Le transport d'eau dans le sens de l'épaisseur à travers les couches poreuses et la membrane est modélisé en régime permanent en utilisant les éléments et hypothèses présentées précédemment. Ces hypothèses conduisent à une représentation par un schéma électrique équivalent (figure 5.6).

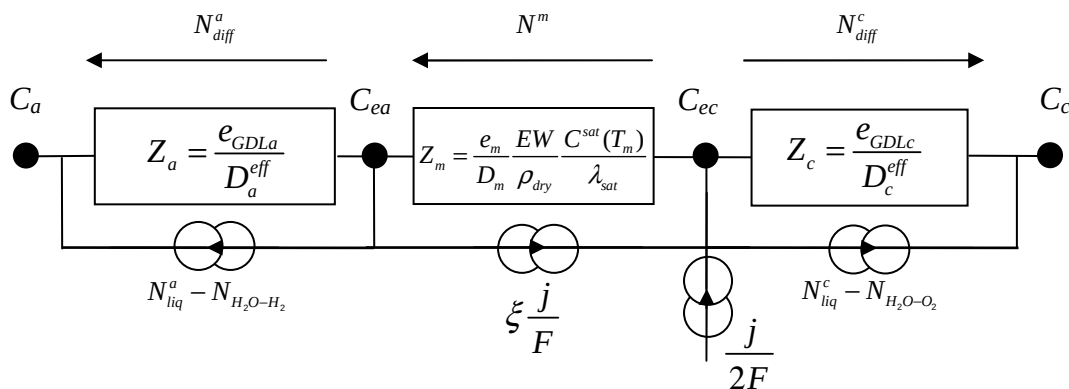


Figure 5.6 Schéma électrique équivalent du transport de l'eau dans l'épaisseur d'une cellule de pile à combustible

N représente la densité de flux d'eau, C la concentration en eau et Z la résistance au transfert de matière. L'électro-osmose figure comme un terme puits au niveau de l'anode et un terme source qui s'ajoute à la production d'eau à la cathode. L'entraînement de l'eau par les réactifs est compté négativement puisque les flux sont dirigés vers les électrodes. La loi des nœuds nous permet de relier les densités de flux d'eau entre elles par deux relations :

$$N^m = N_{diff}^a + N_{liqa} - N_{H_2O-H_2} + \xi \frac{i}{F} \quad (5.22)$$

$$(1 + 2\xi) \frac{i}{2F} = N^m + N_{diff}^c + N_{liqc} - N_{H_2O-O_2} \quad (5.23)$$

Ces relations alors permettent de calculer les concentrations aux électrodes en fonction des concentrations dans le canal dont la variation le long des canaux sera présentée au paragraphe V.4. Quatre cas peuvent être envisagés selon l'état de saturation des électrodes.

1. Cathode saturée – anode saturée

Si $C_{ea} = C^{sat}(T_m)$ et $C_{ec} = C^{sat}(T_m)$

$$N_{diff}^a = \frac{D_a^{eff}}{e_{GDLa}} (C^{sat}(T_m) - C_a) \quad (5.24)$$

$$N_{diff}^c = \frac{D_c^{eff}}{e_{GDLc}} (C^{sat}(T_m) - C_c) \quad (5.25)$$

$$N^m = 0 \quad (5.26)$$

$$N_{liq}^a = N^m - \xi \frac{j}{F} - N_{diff}^a + N_{H_2O-H_2} \quad \text{si } N_{liq}^a > 0$$

$$N_{liq}^a = 0 \quad \text{sinon} \quad (5.27)$$

$$N_{liq}^c = (1 + 2\xi) \frac{j}{2F} - N^m - N_{diff}^c + N_{H_2O-O_2} \quad \text{si } N_{liq}^c > 0$$

$$N_{liq}^c = 0 \quad \text{sinon} \quad (5.28)$$

2. Cathode saturée – anode **non** saturée

Si $C_{ea} < C^{sat}(T_m)$ et $C_{ec} = C^{sat}(T_m)$

$$C_{ea} = \frac{\frac{D_a^{eff}}{e_{GDLa}} C_a - \xi \frac{j}{F} + \frac{D_m}{e_m} \frac{\rho_{dry} \lambda_{sat}}{EW} + N_{H_2O-H_2}}{\frac{D_a^{eff}}{e_a} + \frac{D_m}{e_m} \frac{\rho_{dry} \lambda_{sat}}{EWC^{sat}(T_m)}} \quad (5.29)$$

$$N_{diff}^a = \frac{D_a^{eff}}{e_{GDLa}} (C_{ea} - C_a) \quad (5.30)$$

$$N_{diff}^c = \frac{D_c^{eff}}{e_{GDLc}} (C^{sat}(T_m) - C_c) \quad (5.31)$$

$$N^m = \frac{D_m}{e_m} \frac{\rho_{dry} \lambda_{sat}}{EW} \left(1 - \frac{C_{ea}}{C^{sat}(T_m)} \right) \quad (5.32)$$

$$N_{liq}^a = 0 \quad (5.33)$$

$$N_{liq}^c = (1 + 2\xi) \frac{j}{2F} - N^m - N_{diff}^c + N_{H_2O-O_2} \quad \text{si } N_{liq}^c > 0$$

$$N_{liq}^c = 0 \quad \text{sinon} \quad (5.34)$$

3. Cathode **non** saturée – anode saturée

Si $C_{ea} = C^{sat}(T_m)$ et $C_{ec} < C^{sat}(T_m)$

$$C_{ec} = \frac{\frac{D_c^{eff}}{e_{GDLc}} C_c + (1 + 2\xi) \frac{j}{F} + \frac{D_m}{e_m} \frac{\rho_{dry} \lambda_{sat}}{EW} + N_{H_2O-O_2}}{\frac{D_c^{eff}}{e_c} + \frac{D_m}{e_m} \frac{\rho_{dry} \lambda_{sat}}{EWC^{sat}(T_m)}} \quad (5.35)$$

$$N_{diff}^a = \frac{D_a^{eff}}{e_{GDLa}} (C^{sat}(T_m) - C_a) \quad (5.36)$$

$$N_{diff}^c = \frac{D_c^{eff}}{e_{GDLc}} (C_{ec} - C_c) \quad (5.37)$$

$$N^m = \frac{D_m}{e_m} \frac{\rho_{dry} \lambda_{sat}}{EW} \left(\frac{C_{ec}}{C^{sat}(T_m)} - 1 \right) \quad (5.38)$$

$$N_{liq}^a = N^m - \xi \frac{j}{F} - N_{diff}^a + N_{H_2O-H_2} \quad \text{si } N_{liq}^a > 0$$

$$N_{liq}^a = 0 \quad \text{sinon}$$
(5.39)

$$N_{liq}^c = 0$$
(5.40)

4. Cathode **non** saturée – anode **non** saturée

Si $C_{ea} < C^{sat}(T_m)$ et $C_{ec} < C^{sat}(T_m)$

$$K_a = \frac{D_a^{eff}}{e_{GDLa}} \frac{e_m}{D_m} \frac{EWC^{sat}(T_m)}{\rho_{dry} \lambda_{sat}}$$
(5.41)

$$K_c = \frac{D_c^{eff}}{e_{GDLc}} \frac{e_m}{D_m} \frac{EWC^{sat}(T_m)}{\rho_{dry} \lambda_{sat}}$$
(5.42)

$$C_{ea} = \frac{1}{1+K_a} C_{ec} + \frac{1}{1+\frac{1}{K_a}} \left(C_a - \xi \frac{j}{F} \frac{e_{GDLa}}{D_a^{eff}} + N_{H_2O-H_2} \frac{e_{GDLa}}{D_a^{eff}} \right)$$
(5.43)

$$C_{ec} = \frac{K_a \left(C_a - \xi \frac{j}{F} \frac{e_{GDLa}}{D_a^{eff}} + N_{H_2O-H_2} \frac{e_{GDLa}}{D_a^{eff}} \right) + K_a (1+K_c) \left(C_c + (1+2\xi) \frac{j}{2F} \frac{e_{GDLc}}{D_c^{eff}} + N_{H_2O-O_2} \frac{e_{GDLc}}{D_c^{eff}} \right)}{(1+K_a)(1+K_c) - 1}$$
(5.44)

$$N_{diff}^a = \frac{D_a^{eff}}{e_{GDLa}} (C_{ea} - C_a)$$
(5.45)

$$N_{diff}^c = \frac{D_c^{eff}}{e_{GDLc}} (C_{ec} - C_c)$$
(5.46)

$$N^m = \frac{D_m}{e_m} \frac{\rho_{dry} \lambda_{sat}}{EW} \left(\frac{C_{ec}}{C^{sat}(T_m)} - \frac{C_{ea}}{C^{sat}(T_m)} \right)$$
(5.47)

$$N_{liq}^a = 0$$
(5.48)

$$N_{liq}^c = 0$$
(5.49)

Le calcul de la variation des concentrations C_a et C_c le long des canaux est présentée dans le paragraphe V.4 pour des densités de courant identiques à celles de l'expérience. Plusieurs valeurs des coefficients électro-osmotique et de diffusion dans la membrane vont être testées dans le but de proposer une plage de variation compatible avec les résultats expérimentaux.

V.4. Transport d'eau le long des canaux – La 2^{ème} dimension

La composition des gaz qui circulent dans les canaux évolue entre l'entrée et la sortie de la pile du fait de la consommation des réactifs et des échanges d'eau. La concentration en eau dans les canaux va donc varier. C_a à l'anode et C_c à la cathode sont donnés en fonction de la fraction molaire en eau par :

$$C_{a,c} = x_{H_2O}^{a,c} \frac{P}{RT_{a,c}} \quad (5.50)$$

avec P la pression totale (Pa), R la constante universelle des gaz parfait et T la température de la plaque d'alimentation (K).

On note Ox la direction le long des canaux. La fraction molaire en eau x_{H_2O} pour un ensemble de constituants gazeux s'écoulant à la même vitesse, dépend du flux d'eau ($mol.s^{-1}$) dans le canal n_{canal} et du flux en réactif n^{H_2} ou n^{Air} pour chaque position x :

$$x_{H_2O}^a(x) = \frac{n_{canal}^a(x)}{n^{H_2}(x) + n_{canal}^a(x)} \quad (5.51)$$

$$x_{H_2O}^c(x) = \frac{n_{canal}^c(x)}{n^{Air}(x) + n_{canal}^c(x)} \quad (5.52)$$

avec
$$n^{H_2}(x) = n_{in}^{H_2} - \frac{i}{2F} \frac{x}{L} \quad (5.53)$$

et
$$n^{Air}(x) = n_{in}^{Air} - \frac{i}{4F} \frac{x}{L} \quad (5.54)$$

Pour les équations (5.53) et (5.54), on fait l'hypothèse que la consommation des réactifs est uniforme sur toute la longueur de la pile $L = 5 \text{ cm}$. La fraction molaire maximum d'eau dans le mélange de gaz est donnée par :

$$x_{sat}^{a,c} = \frac{P^{sat}(T_{a,c})}{P} \quad (5.55)$$

Pour calculer la concentration en eau dans les canaux, il faut donc connaître la variation du flux d'eau $n_{canal}^{a,c}$. Pour cela il est possible de relier $n_{canal}^{a,c}$ aux densités de flux d'eau traversant les couches poreuses $N^{a,c}$ en prenant un volume élémentaire du canal. Le bilan d'eau est établi côté anode (figure 5.7) :

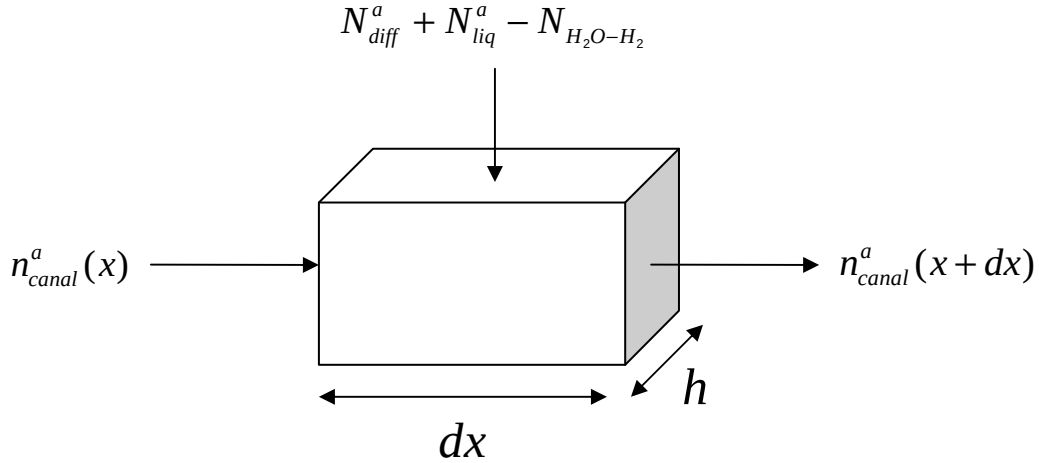


Figure 5.7 Bilan d'eau sur un volume élémentaire du canal de la plaque d'alimentation côté anode

On obtient :

$$\frac{1}{h} \frac{d n_{canal}^a(x)}{dx} = N_{diff}^a + N_{liq}^a - N_{H_2O-H_2} \quad (5.56)$$

De la même manière :

$$\frac{1}{h} \frac{d n_{canal}^c(x)}{dx} = N_{diff}^c + N_{liq}^c - N_{H_2O-O_2} \quad (5.57)$$

avec $h = 5 \text{ cm}$. On considère que les dents n'entravent pas l'écoulement des gaz.

Les relations (5.56) et (5.57) montrent que pour obtenir les concentrations dans les canaux en fonction de la position, C_a et C_c , il faut résoudre un problème de la forme :

$$[n_{canal}^a \ n_{canal}^c]' = f(x, [n_{canal}^a \ n_{canal}^c]) \quad (5.58)$$

tel que

$$f(x_0) = [n_{in}^{H_2} \ n_{in}^{Air}] \quad (5.59)$$

Pour cela, la méthode d'approximation de solutions d'équations différentielles de type Runge-Kutta est utilisée. Elle permet d'obtenir l'évolution des flux d'eau dans les canaux n_{canal}^a et n_{canal}^c entre l'entrée et la sortie de la pile et par conséquent celle des concentrations. En prenant les valeurs de n_{canal}^a et n_{canal}^c en entrée et en sortie de pile, un bilan massique peut être réalisé et comparé aux mesures des densités de flux d'eau obtenues sur la cellule expérimentale.

Cette comparaison permet d'encadrer les deux paramètres du modèle que sont le coefficient électro-osmotique ζ et le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m . Tous les paramètres utilisés dans la modélisation sont répertoriés dans le tableau 5.1.

Paramètre		Unité	Valeur
Constante de Faraday	F	$(C.mol^{-1})$	96485
Constante des gaz parfait	R	$(J.mol^{-1}.K^{-1})$	8.314
Porosité des diffuseurs	ε	(-)	0.77
Masse volumique de la membrane sèche	ρ_{dry}	$(kg.m^{-3})$	2020
Poids équivalent	EW	$(kg.mol^{-1})$	1.1
Pression	P	(Pa)	$1.013 \cdot 10^5$
Epaisseur de la GDL côté anode	e_{GDLa}	(μm)	290
Epaisseur de la GDL côté cathode	e_{GDLc}	(μm)	290
Teneur en eau à saturation	λ_{sat}	(-)	17
Largeur des plaques d'alimentation	h	(cm)	5
Longueur des plaques d'alimentation	L	(cm)	5
Coefficient de diffusion binaire effectif de H_2 dans H_2O	D_a^{eff}	$(m^2.s^{-1})$	$[1.15 - 1.23] \cdot 10^{-4} (T_m)$
Coefficient de diffusion binaire effectif de O_2 dans H_2O	D_c^{eff}	$(m^2.s^{-1})$	$[2.3 - 2.5] \cdot 10^{-5} (T_m)$
Intensité du courant	i	(A)	[1-36] (exp)
Densité de courant	j	$(A.cm^{-2})$	[0.04 – 1.5] (exp)
Température	T_m	$(^{\circ}C)$	[60 – 66.5] (exp)
Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane	D_m	$(m^2.s^{-1})$	Encadré à l'aide de l'expérience
Coefficient de transport électro-osmotique	ζ	(-)	Encadré à l'aide de l'expérience

Tableau 5.1 Valeurs des paramètres utilisés pour notre modélisation

V.5. Résultats de la modélisation

Deux paramètres sont soumis à une identification : le coefficient de transport électro-osmotique ζ et le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m . La méthode utilisée ici consiste à encadrer ces paramètres à l'aide d'une analyse qualitative de la sensibilité du modèle. Bien entendu une analyse fine de l'étude de sensibilité du modèle doit être faite et figure dans les perspectives de ce travail. La température de l'AME, T_m est celle mesurée et présentée figure 5.1 dans ce chapitre.

V.5.1. Encadrement du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m pour $\zeta = 0$

Pour pouvoir encadrer la valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m , le coefficient de transport électro-osmotique ζ est imposé à une valeur nulle. Le mécanisme de diffusion seul au sein de la membrane est considéré dans ce paragraphe. Les densités de flux d'eau calculées à l'aide du modèle N_{calc}^a côté anode et N_{calc}^c côté cathode, sont comparées aux densités de flux d'eau expérimentales N_{exp}^a et N_{exp}^c mesurées pour le cas de référence (Chapitre II). N_{calc}^a et N_{calc}^c sont obtenues à l'aide d'un bilan entrée sortie similaire aux résultats expérimentaux (Eqs. 5.60 et 5.61).

$$N_{calc}^a = \frac{n_{canal}^a(x=L) - n_{canal}^a(x=0)}{Lh} \quad (5.60)$$

$$N_{calc}^c = \frac{n_{canal}^c(x=L) - n_{canal}^c(x=0)}{Lh} \quad (5.61)$$

avec L la longueur du canal et h sa largeur égale 5 cm.

V.5.1.1. Variation du coefficient de diffusion D_m lorsque $T_a = T_c$

La figure 5.8 présente la variation des flux d'eau échangés N_{calc}^a , N_{calc}^c , N_{exp}^a et N_{exp}^c en fonction de la densité de courant pour trois valeurs de D_m : 10^{-9} , $5 \cdot 10^{-10}$ et $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$.

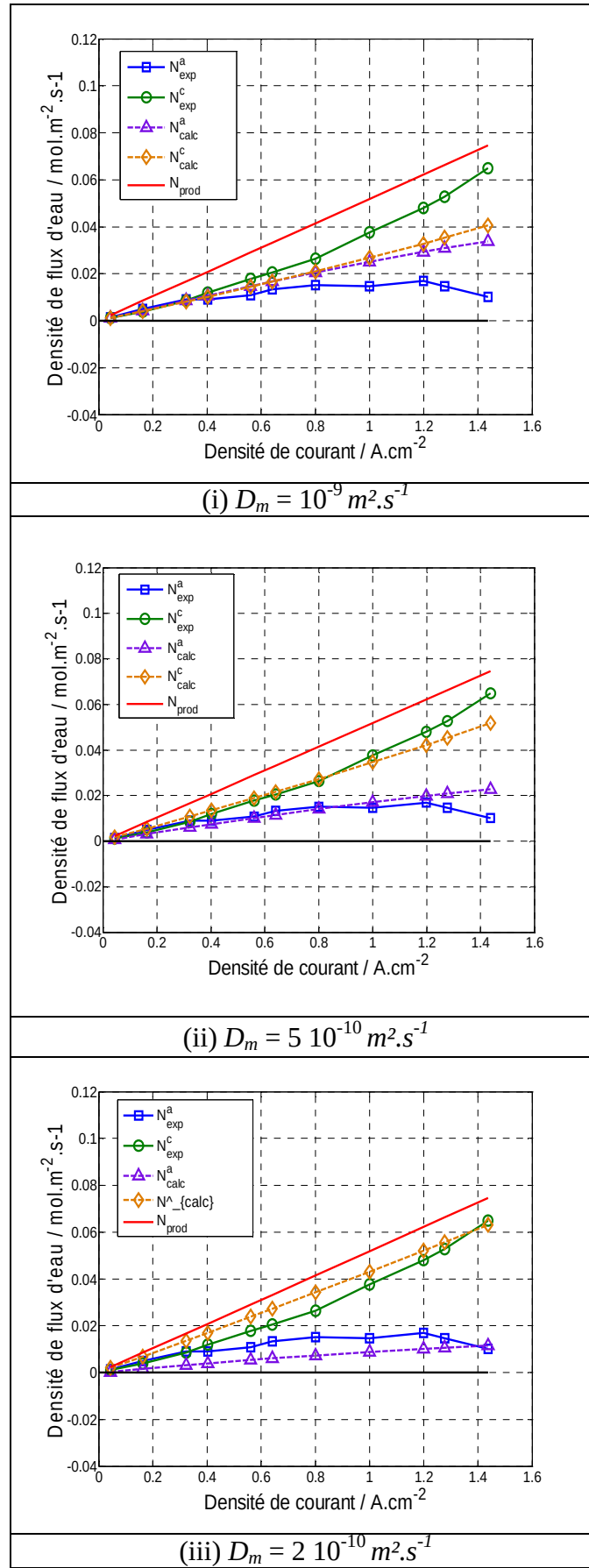


Figure 5.8 Comparaison des densités de flux d'eau calculées et mesurées lorsque $T_a = T_c$ pour $D_m = 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-10}$ et $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour $\xi = 0$

On observe, pour les trois valeurs du coefficient de diffusion, une augmentation quasi linéaire des flux d'eau calculés, N_{calc}^a et N_{calc}^c avec la densité de courant. N_{calc}^a et N_{calc}^c sont positifs, dirigés de l'électrode vers les canaux. On remarque que plus le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m est petit, plus le flux d'eau à travers la membrane (égal par ailleurs au flux d'eau échangé à l'anode $N_{calc}^a = N_{calc}^m$) est faible.

Il est assez facile dans cette configuration d'encadrer la valeur du coefficient de diffusion D_m . En effet, la diffusion est ici, le seul mécanisme de transport de l'eau dans la membrane considéré. Toute valeur de N_{calc}^a inférieure à N_{exp}^a n'est pas valable puisque le seul transport que l'on pourra ajouter par la suite est l'électro-osmose qui tend à transporter l'eau de l'anode vers la cathode est donc à accentuer la diminution de N_{calc}^a . Un coefficient $D_m = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (figure 5.8iii) ne peut donc convenir que pour une densité de courant de $1.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Une valeur de $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour D_m (figure 5.8ii) peut convenir lorsque $j > 0.9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (figure 5.8i) convient pour toutes les densités de courant. La difficulté est qu'il est impossible d'obtenir une diminution du flux d'eau N_{calc}^a en fonction de la densité de courant avec D_m constant et une variation de la température de l'AME, T_m seul. La température augmentant avec la densité de courant (figure 5.1), les teneurs en eau à l'électrode et dans la membrane diminuent. On peut donc supposer que le coefficient de diffusion diminue avec la teneur en eau dans la membrane. Le transport d'eau par diffusion à travers la membrane sera donc plus faible lorsque la densité de courant va augmenter. Il est aussi possible de garder un coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane constant et d'ajouter un mécanisme d'électro-osmose proportionnel à j .

La figure 5.9 présente la variation des concentrations dans les canaux C_a côté hydrogène et C_c côté air, de la concentration aux électrodes C_{ea} à l'anode et C_{ec} à la cathode, ainsi que des teneurs en eau à l'anode λ_a et à la cathode λ_c en fonction de la densité de courant.

Lorsque $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$, C_a et C_c ne varient pas en fonction de x . Les gaz saturés en entrée le reste car N_{calc}^a et N_{calc}^c sont positifs. La modélisation devient donc unidimensionnelle.

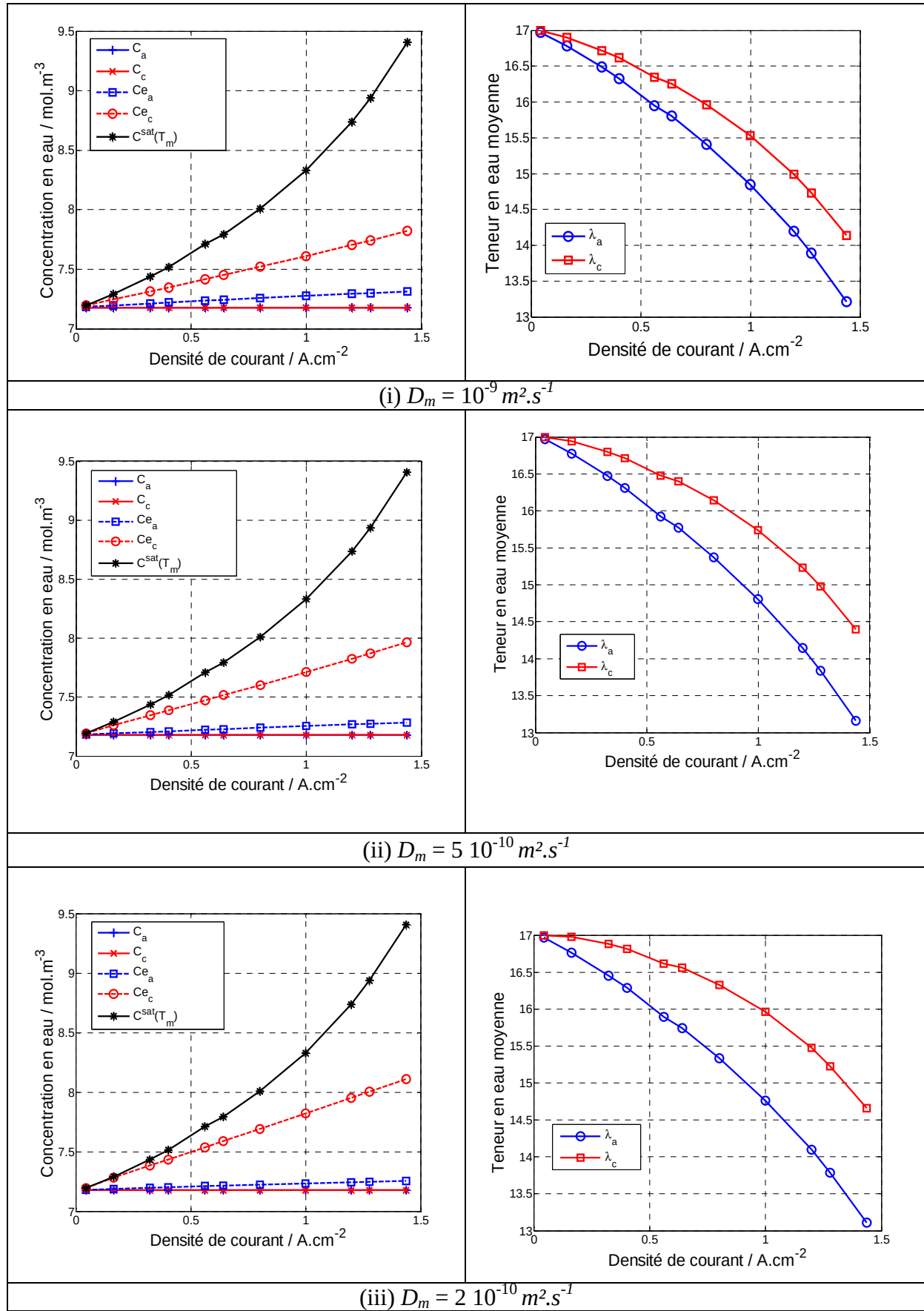


Figure 5.9 Variation de la concentration de l'eau dans les canaux, aux électrodes et des teneurs en eau aux bornes de la membrane en fonction de la densité de courant lorsque $T_a = T_c$ pour $D_m = 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-10}$ et $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\xi = 0$

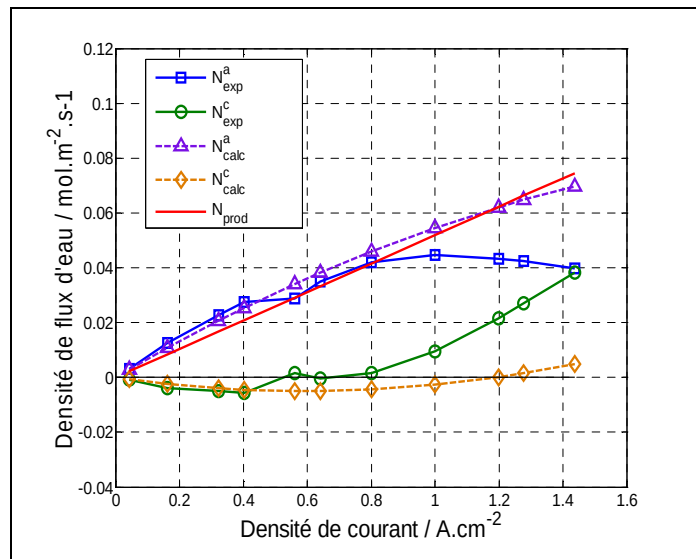
On observe bien que les concentrations aux électrodes C_{ea} et C_{ec} sont toujours en deçà de la concentration à saturation $C^{sat}(T_m)$ excepté à $j = 0.04 \text{ A.cm}^{-2}$ pour les trois coefficients de diffusion utilisés. Cela montre que les électrodes ne sont pas saturées, ce qui implique que les flux d'eau liquide à travers les couches poreuses N_{liqa} et N_{liqc} sont nuls.

On observe une augmentation linéaire de la concentration aux électrodes avec la densité de courant, avec une concentration en eau plus importante à la cathode, siège de la production en eau, qu'à l'anode, quel que soit le coefficient de diffusion D_m . Un coefficient de diffusion dans la membrane D_m petit (figure 5.9iii) amène bien entendu à une concentration à la cathode plus grande (figure 5.9i et figure 5.9ii). Cette différence est toutefois légère de l'ordre de 0.4 mol.m^{-3} .

Il est intéressant de remarquer que la teneur en eau dans la membrane diminue en fonction de la densité de courant du fait de l'augmentation de la température. λ_a est ici inférieur à λ_c puisque l'eau est produite à la cathode et que le coefficient de diffusion binaire de l'eau dans l'hydrogène est 5 fois plus important que celui dans l'air. Les flux d'eau étant positifs, et augmentant avec la densité de courant, la membrane s'assèche de plus en plus et d'une façon plus rapide côté anode.

V.5.1.2. Variation de D_m lorsque $T_c > T_a$

La figure 5.10 présente la variation des flux d'eau échangés N_{calc}^a , N_{calc}^c , N_{exp}^a et N_{exp}^c en fonction de la densité de courant lorsque que $T_c = 62.5 \text{ °C} > T_a = 57.5 \text{ °C}$. Les mêmes valeurs du coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane D_m ont été utilisées



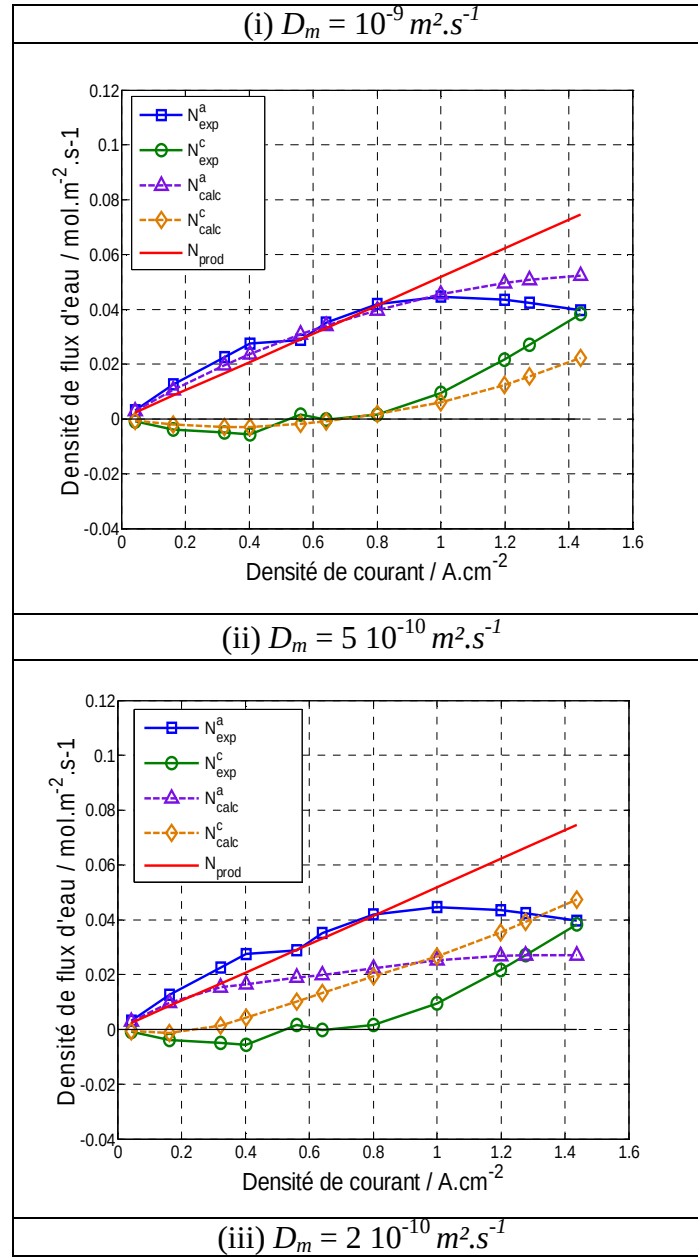
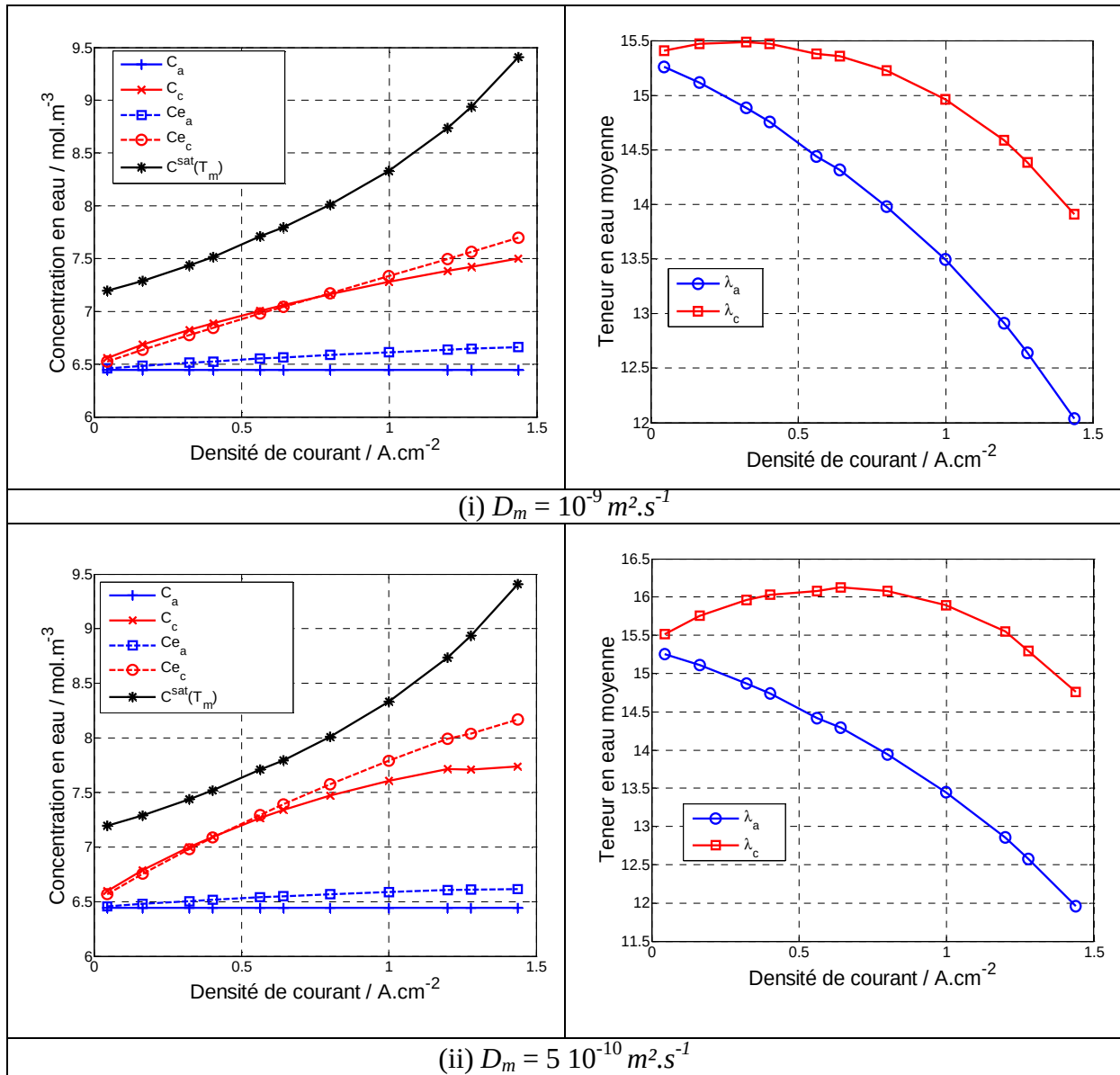


Figure 5.10 Comparaison des densités de flux d'eau calculées et mesurées lorsque $T_c > T_a$ pour $D_m = 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-10}$ et $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour $\zeta = 0$

De manière analogue au cas $T_a = T_c$, on observe sur la figure 5.10 que le flux d'eau échangé côté anode N_{calc}^a diminue lorsque la valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m diminue. N_{calc}^a augmente avec la densité de courant mais plus de façon linéaire. Lorsque $D_m = 10^{-9}$ et $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ comme pour la densité de flux d'eau expérimentale N_{exp}^c , N_{calc}^c est d'abord négatif, dirigé du canal vers l'électrode puis devient positif. La densité de courant à laquelle se fait l'inversion dépend de D_m . On constate que pour toutes les densités de courant, une valeur de D_m de $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ est trop faible pour s'approcher des flux d'eau expérimentaux. Une valeur de $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ est valable à partir de $j = 1 \text{ A.cm}^{-2}$ et $D_m = 10^{-9}$

$m^2.s^{-1}$ pour $j \geq 0.4 \text{ A.cm}^{-2}$. Comme pour $T_a = T_c$, un coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane constant ne permet pas d'obtenir une diminution de N_{calc}^a analogue à N_{exp}^a pour j supérieure à 0.8 A.cm^{-2} .

La figure 5.11 présente la variation de C_a , C_c , C_{ea} , C_{ec} et $C^{sat}(T_m)$, ainsi que λ_a et λ_c en fonction de la densité de courant. Contrairement au cas $T_a = T_c$ les concentrations dans les canaux peuvent varier. Les valeurs présentées sont la moyenne de chaque grandeur le long des canaux.



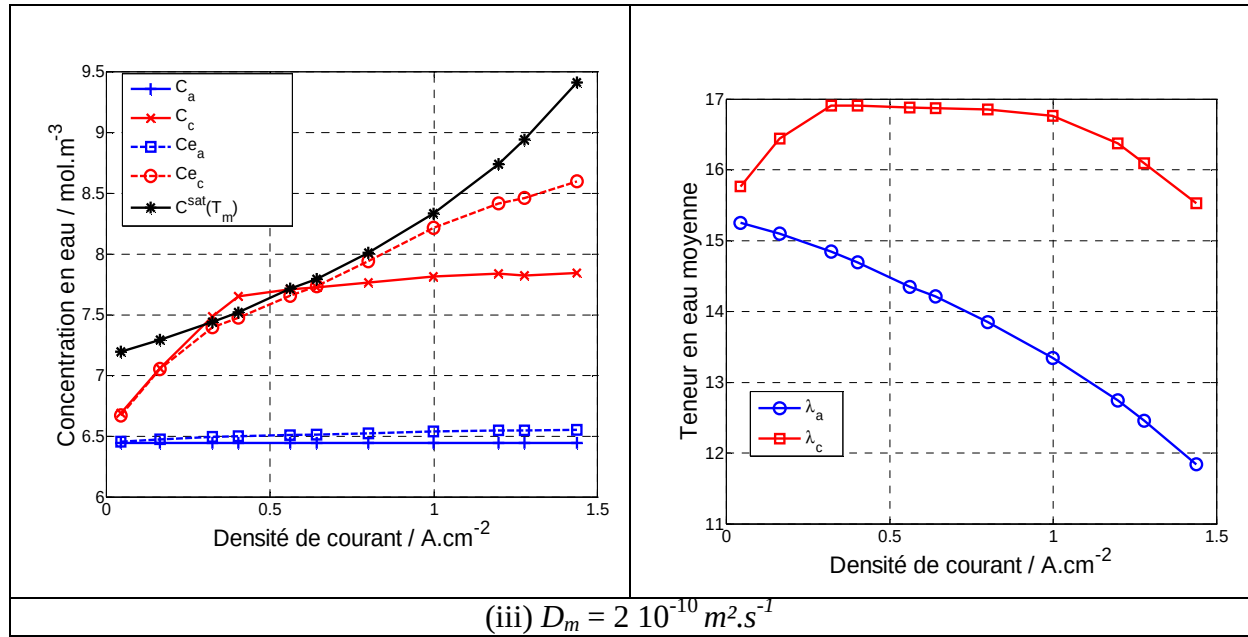


Figure 5.11 Variation de la concentration de l'eau dans les canaux, aux électrodes et des teneurs en eau aux bornes de la membrane en fonction de la densité de courant lorsque $T_c > T_a$ pour $D_m = 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-10}$ et $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\xi = 0$

On constate que C_a , la concentration dans le canal côté hydrogène est constante puisque $T_a < T_b$ et $N^a > 0$. La concentration en eau dans le canal côté air C_c augmente avec la densité de courant, le canal n'étant pas saturé en entrée ($T_c = 62.5 \text{ °C}$). Lorsque $D_m = 10^{-9}$ et $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on observe que les électrodes ne sont jamais saturées; et le sont pour une densité de courant comprise entre 0.32 et $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ lorsque $D_m = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

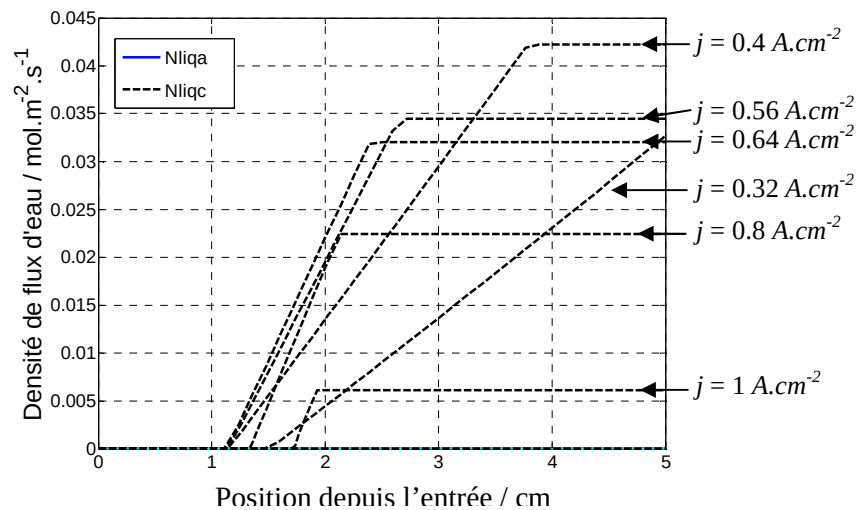


Figure 5.12 Densité de flux d'eau liquide traversant la couche poreuse côté cathode lorsque $D_m = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

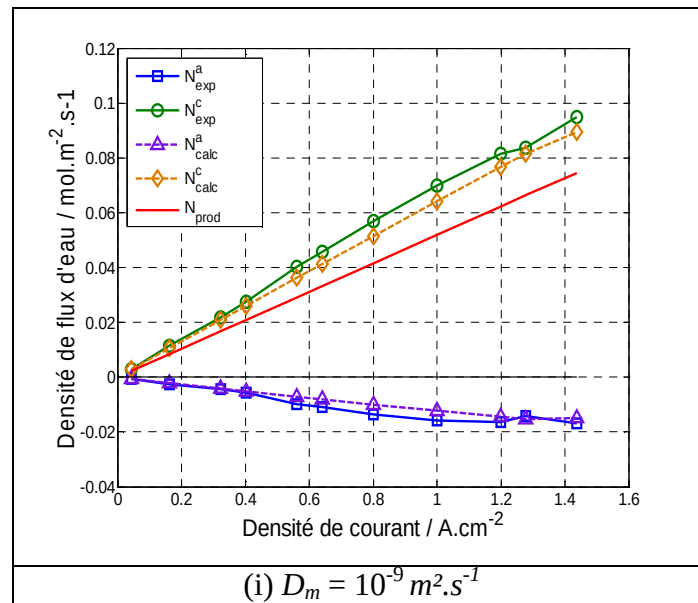
La figure 5.12 montre que pour $D_m = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, un flux d'eau liquide traversant la couche poreuse côté cathode peut exister du fait d'une plus grande résistance à la diffusion de

l'eau dans la membrane. Le flux d'eau liquide apparait entre 1.2 cm jusqu'à 1.7 cm après l'entrée du canal selon la densité de courant.

Nous remarquons figure 5.11 dans la colonne de droite, que la décroissance de la teneur en eau de la membrane avec la densité de courant est plus importante côté anode que côté cathode. On observe même une légère augmentation de λ_c , de 0 à 0.5 A.cm⁻² selon la valeur de D_m .

V.5.1.3. Variation du coefficient de diffusion D_m lorsque $T_a > T_c$

La figure 5.13 présente la variation des flux d'eau échangés N_{calc}^a , N_{calc}^c , N_{exp}^a et N_{exp}^c en fonction de la densité de courant lorsque que $T_a = 62.5\text{ °C} > T_c = 57.5\text{ °C}$. Les mêmes valeurs du coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane D_m ont été utilisées.



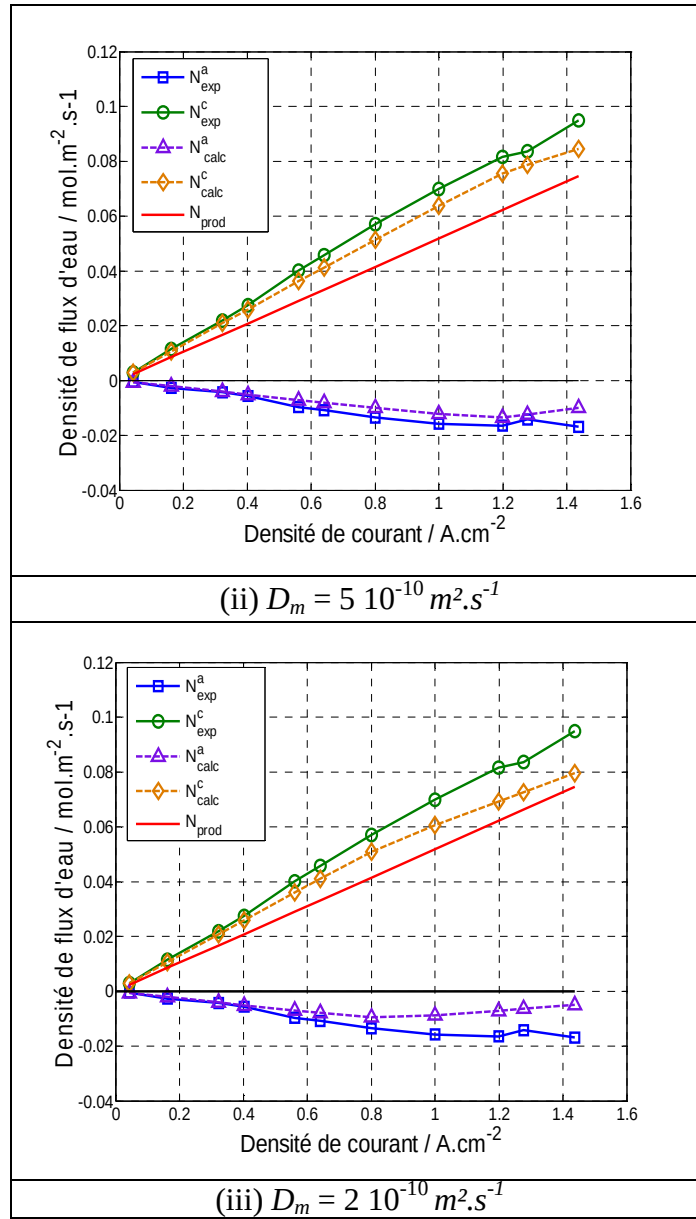
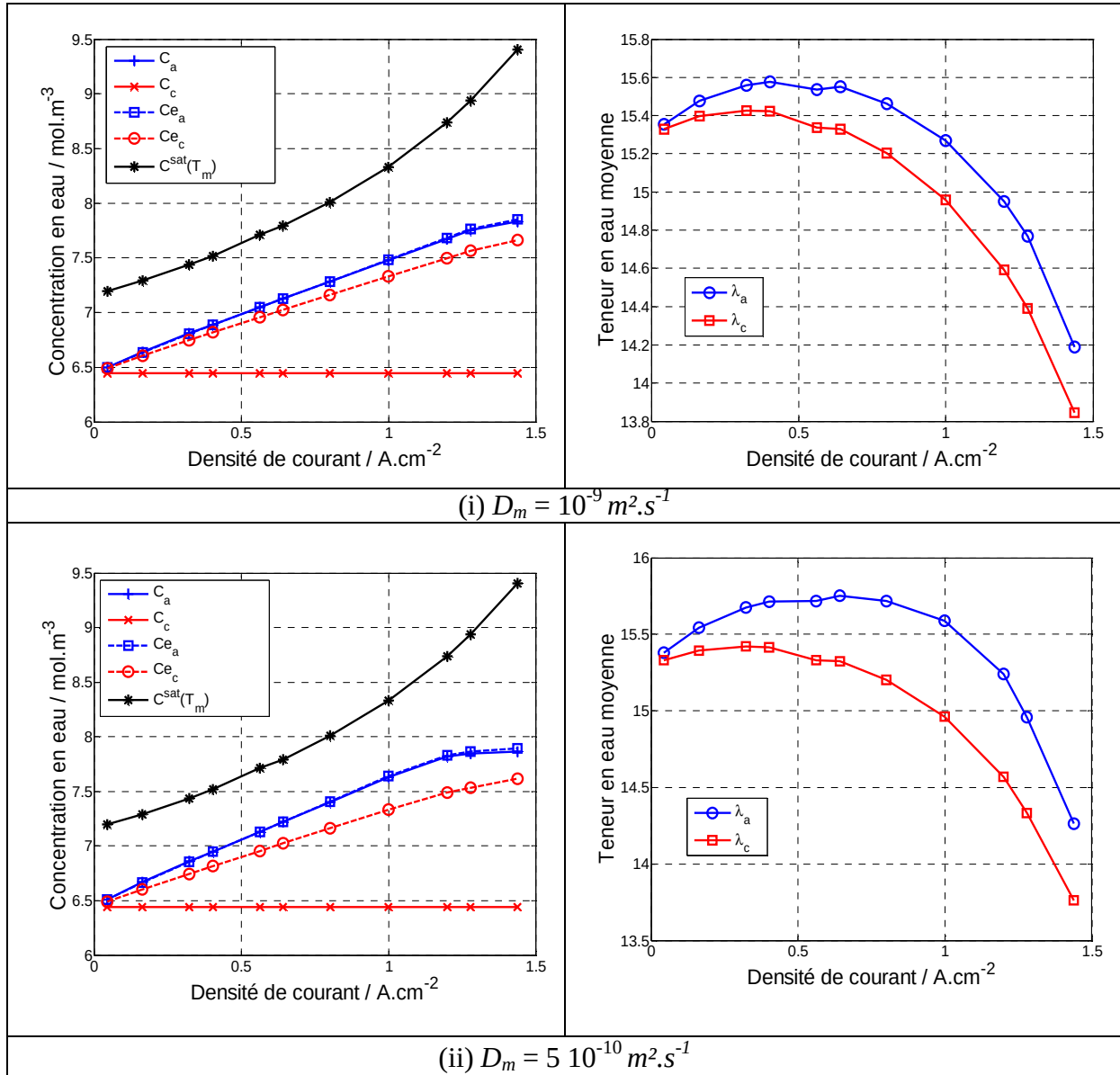


Figure 5.13 Comparaison des densités de flux d'eau calculées et mesurées lorsque $T_a > T_c$ pour $D_m = 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-10}$ et $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour $\zeta = 0$

On observe que lorsque D_m diminue, la densité de flux d'eau qui traverse la membrane N_{calc}^a , dirigée dans ce cas de l'anode vers la cathode, diminue. Les flux d'eau calculés se rapprochant le plus de l'expérience sont obtenus lorsque $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Pour cette configuration thermique, on observe, figure 5.14, que C_c est constante pour toutes les valeurs du coefficient D_m . C_a augmente avec la densité de courant tout comme, C_{ea} et C_{ec} . On observe que les concentrations aux électrodes pour les trois valeurs de D_m sont inférieures à $C^{sat}(T_m)$. L'eau est transportée sous forme vapeur. Contrairement aux configurations thermiques précédentes la concentration en eau à l'anode C_{ea} est supérieure à

celle à la cathode C_{ec} et par conséquent la teneur en eau à l'interface de la membrane côté anode λ_a est plus importante que celle côté cathode λ_c . Pour les trois valeurs de D_m , λ_c augmente légèrement jusqu'à $j = 0.4 \text{ A.cm}^{-2}$ puis diminuent fortement. Pour λ_a , on constate une légère augmentation pour $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. (figure 5.14i) et $D_m = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ jusqu'à $j = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$. Cette augmentation est beaucoup plus prononcée lorsque $D_m = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. (figure 5.14iii). Pour $j > 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$, une forte diminution de λ_a est calculée pour les trois valeurs de D_m .



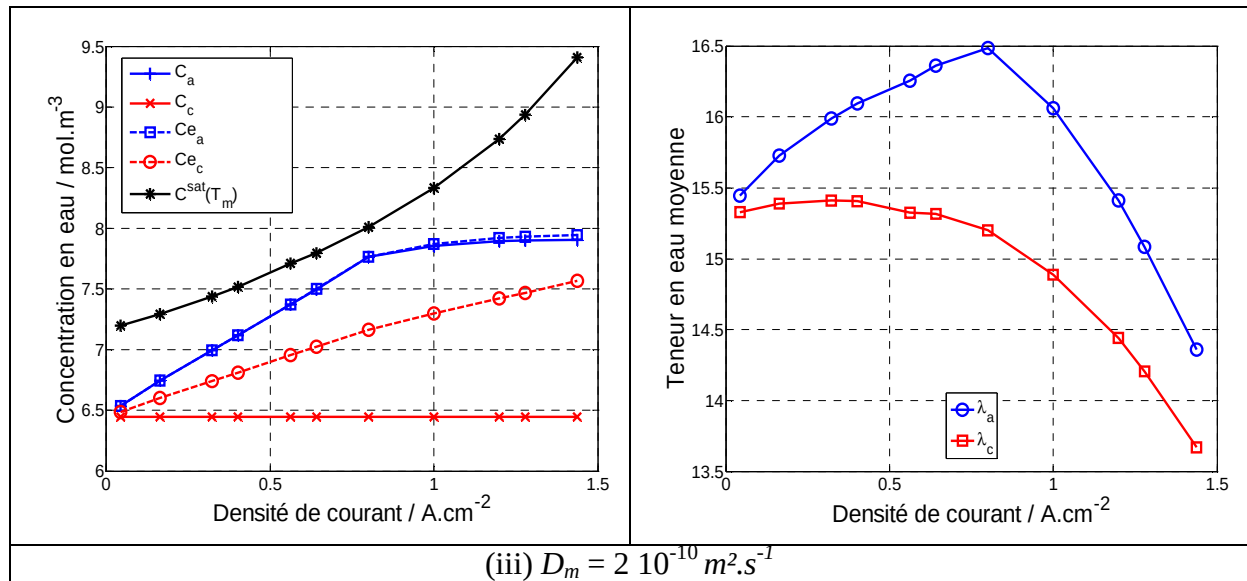


Figure 5.14 Variation de la concentration dans les canaux, aux électrodes et des teneurs en eau aux bornes de la membrane en fonction de la densité de courant lorsque $T_c > T_a$ pour $D_m = 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-10}$ et $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\xi = 0$

V.5.1.4. Variation de D_m avec la teneur en eau pour les trois configurations thermiques

Il a donc été observé que l'utilisation de différentes valeurs du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m permet d'obtenir suivant les densités de courant utilisées, les flux mesurés expérimentalement. Par contre un coefficient D_m constant ne le permet pas sur toute la plage de densités de courant. La teneur en eau dans la membrane variant avec la densité de courant du fait de la production d'eau et de chaleur, D_m peut donc varier avec la teneur en eau. Sur la base des différentes observations obtenues, une variation de D_m avec λ est proposée figure 5.15.

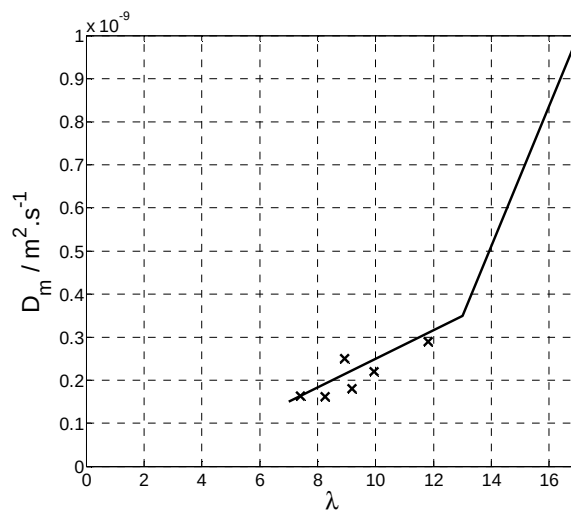
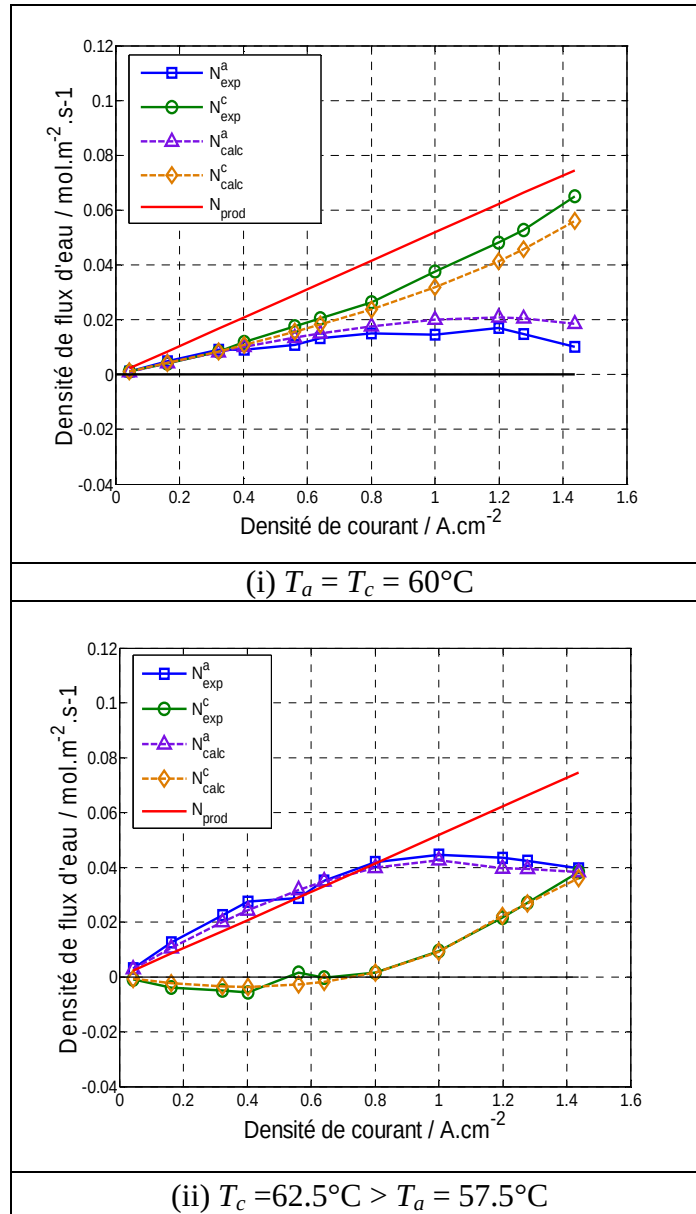


Figure 5.15 Variation de D_m avec la teneur en eau

À courant nul, la membrane étant à une température de 60°C égale à celle des humidificateurs sa teneur en eau est alors égale à λ_{sat} , la teneur en eau à saturation. On impose une première diminution linéaire de D_m avec la diminution de λ jusqu'à une teneur en eau de 13, puis une seconde diminution linéaire est calculée à l'aide des points expérimentaux. Dans le modèle, on utilise la teneur en eau minimale dans la membrane jugeant que le transport d'eau sera limité par cette valeur.

$$D_m(\lambda) = D_m(\min(\lambda_a, \lambda_c)) \quad (5.62)$$

La figure 5.16 présente la variation des flux d'eau échangés N_{calc}^a , N_{calc}^c , N_{exp}^a et N_{exp}^c en fonction de la densité de courant lorsque D_m varie avec λ (figure 5.15).



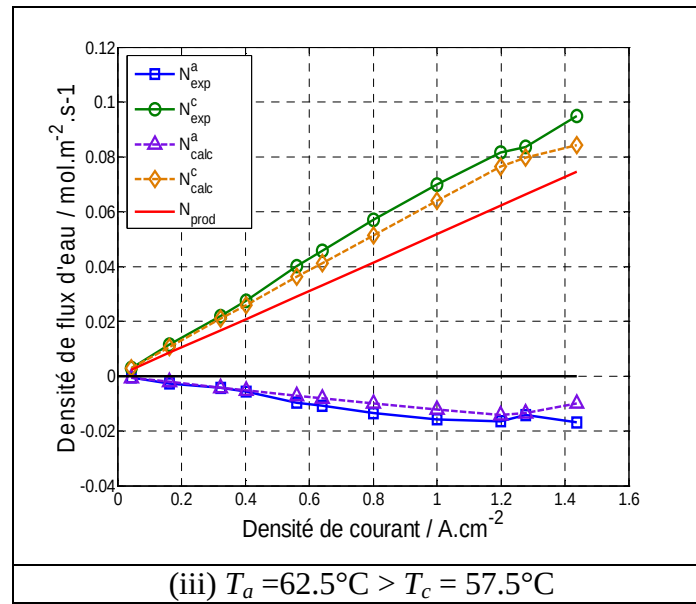


Figure 5.16 Comparaison des densités de flux d'eau calculées et mesurées pour les trois configurations thermiques lorsque D_m varie avec λ

On observe une bonne corrélation entre les densités de flux d'eau calculées et celles mesurées avec une différence de l'ordre de l'erreur de mesure égale à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour les trois configurations thermiques. Les variations des flux d'eau expérimentaux avec la densité de courant peuvent donc être expliquées par une diminution du coefficient de la diffusion de l'eau dans la membrane avec la diminution de la teneur en eau.

V.5.1.5. Conclusion sur l'identification du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m

A travers la comparaison des densités de flux d'eau mesurées expérimentalement à celles calculées à l'aide du modèle 2D concluant sur un transport d'eau principalement sous forme vapeur dans les couches poreuses; on a montré, pour les trois configurations thermiques, que le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane est compris entre $2 \cdot 10^{-10}$ et $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans nos conditions expérimentales correspondant au cas de référence (Chapitre II). Un coefficient de diffusion D_m constant avec un effet électro-osmotique nul, ne permet pas de modéliser le transport de l'eau observé à travers l'expérience. Une variation du coefficient de diffusion D_m avec la teneur en eau dans la membrane λ permet de faire correspondre expérience et modélisation sans considération du phénomène d'électro-osmose.

V.5.2. Encadrement du coefficient de transport électro-osmotique dans la membrane ξ pour un coefficient de diffusion constant $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

Pour étudier l'influence du coefficient de transport électro-osmotique ξ , nous prenons un coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. En effet cette valeur est la seule pour laquelle le flux d'eau échangé à l'anode N_{calc}^a est supérieur au flux d'eau mesuré expérimentalement N_{exp}^a pour toutes les densités de courant. Comme l'ajout du transport électro-osmotique tend à diminuer la valeur de N_{calc}^a , l'utilisation d'un coefficient de diffusion D_m pour lequel $N_{calc}^a < N_{exp}^a$ n'est donc pas opportun. Dans ce paragraphe, le coefficient électro-osmotique ξ est supposé compris entre 0 et 0.55. Une valeur intermédiaire de 0.2 est utilisée.

V.5.2.1. Variation de ξ lorsque $T_a = T_c$

La figure 5.17 présente la variation des flux d'eau échangés N_{calc}^a , N_{calc}^c , N_{exp}^a et N_{exp}^c en fonction de la densité de courant pour trois valeurs du coefficient électro-osmotique ξ : 0, 0.2 et 0.55 lorsque $T_a = T_c$. On observe que plus ξ est grand, plus le flux d'eau dirigé de l'anode vers le canal N_{calc}^a est petit et change de direction à partir de $j = 1 \text{ A.cm}^{-2}$ lorsque $\xi = 0.55$. Lorsque ξ augmente, le transport de l'eau par les protons dirigés de l'anode vers la cathode devient plus important, la quantité d'eau qui sort côté cathode devient donc plus grande. On observe pour cette configuration thermique qu'un coefficient ξ compris entre 0 et 0.3 peut convenir. Pour s'approcher des flux d'eau expérimentaux, le coefficient ξ ne doit toutefois pas être constant en fonction de la densité de courant. Un coefficient $\xi = 0$ permet d'obtenir des flux d'eau échangés N_{calc}^a et N_{calc}^c proche de N_{exp}^a et N_{exp}^c pour les faibles densités de courant ($j < 0.4 \text{ A.cm}^{-2}$) et doit augmenter au-delà de 0.2 pour les fortes densités de courant ($j > 1.2 \text{ A.cm}^{-2}$)

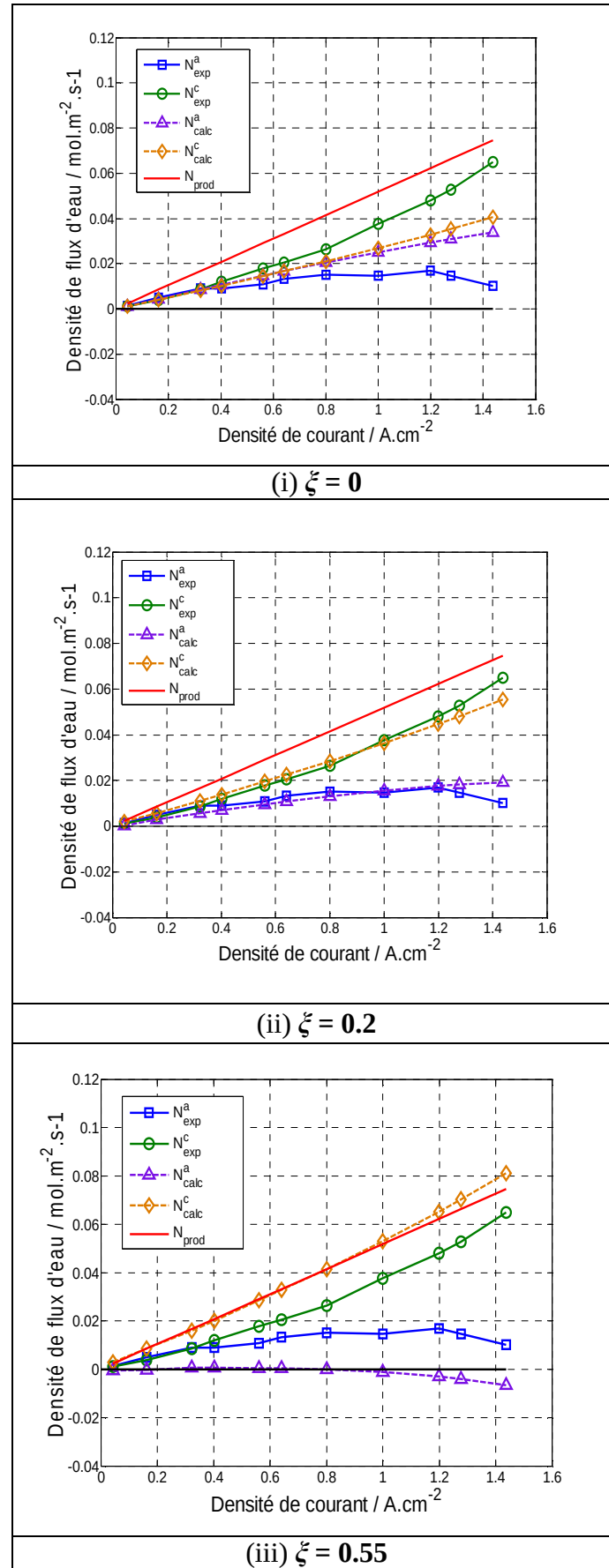
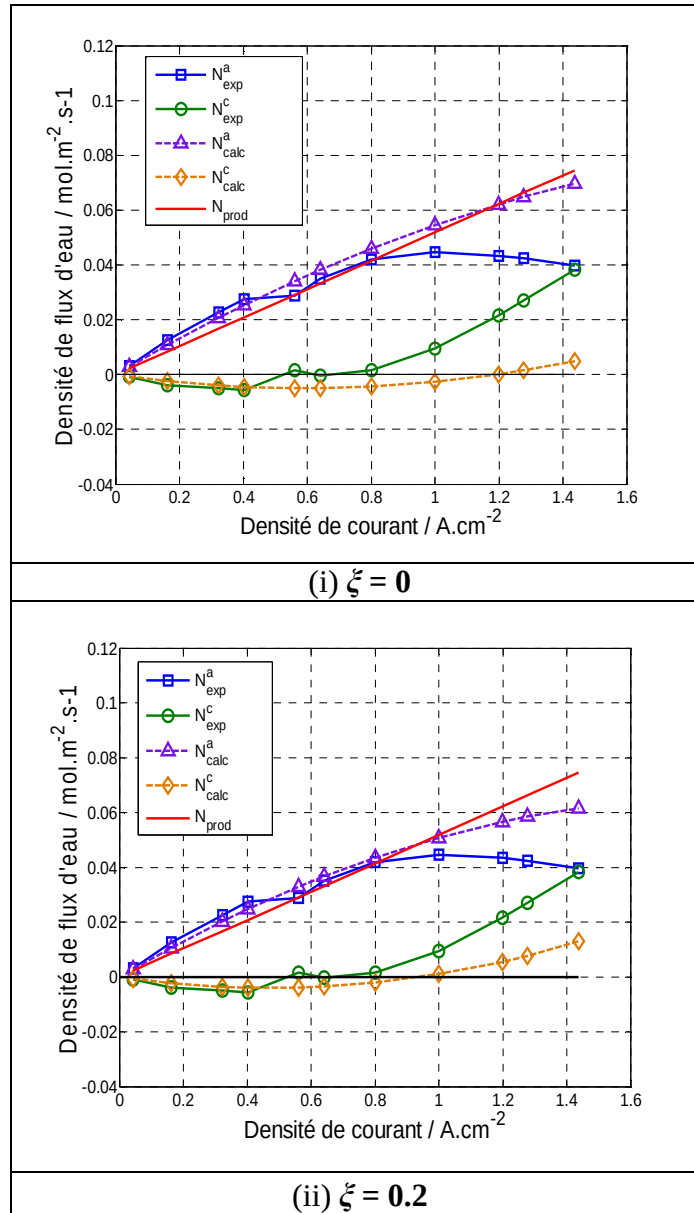


Figure 5.17 Comparaison des densités de flux d'eau calculées et mesurées lorsque $T_a = T_c = 60^\circ\text{C}$ pour $\xi = 0, 0.2$ et 0.55 pour $D_m = 10^{-9} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$

V.5.2.2. Variation de ξ lorsque $T_c > T_a$

Pour le cas $T_c > T_a$, on utilise les mêmes valeurs du coefficient ξ . On constate (figure 5.18) que, pour cette configuration thermique, un coefficient $\xi = 0.55$ permet d'obtenir une très faible différence entre les flux calculés N_{calc}^a et N_{calc}^c et les flux mesurés N_{exp}^a et N_{exp}^c .



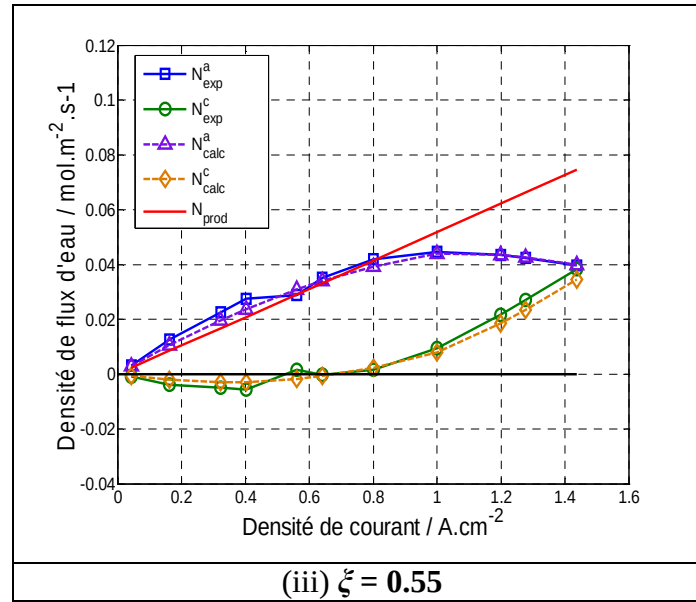
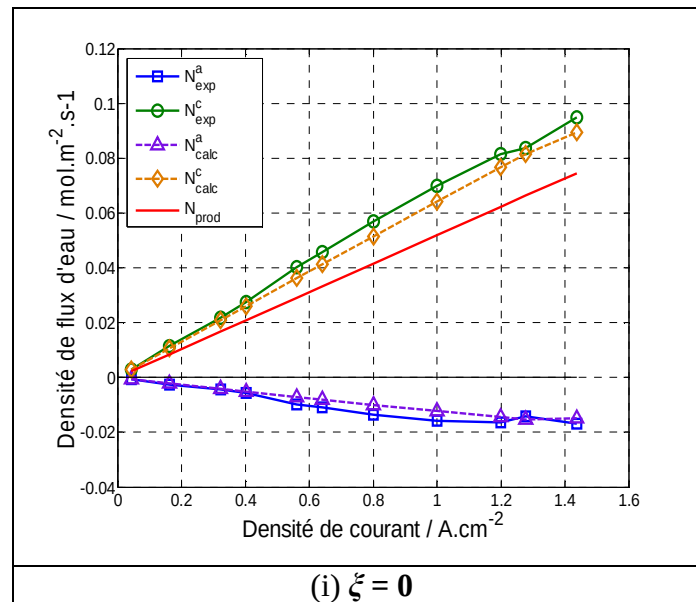


Figure 5.18 Comparaison des densités de flux d'eau calculées et mesurées lorsque $T_a > T_c$ pour $\xi = 0, 0.2$ et 0.55 pour $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

V.5.2.3. Variation de ξ lorsque $T_a > T_c$

Lorsque $T_a > T_c$ (figure 5.19), les trois valeurs de ξ permettent d'obtenir une bonne similarité entre les flux calculés et les flux mesurés. Une étude approfondie de cette configuration thermique sera faite partie V.5.3.



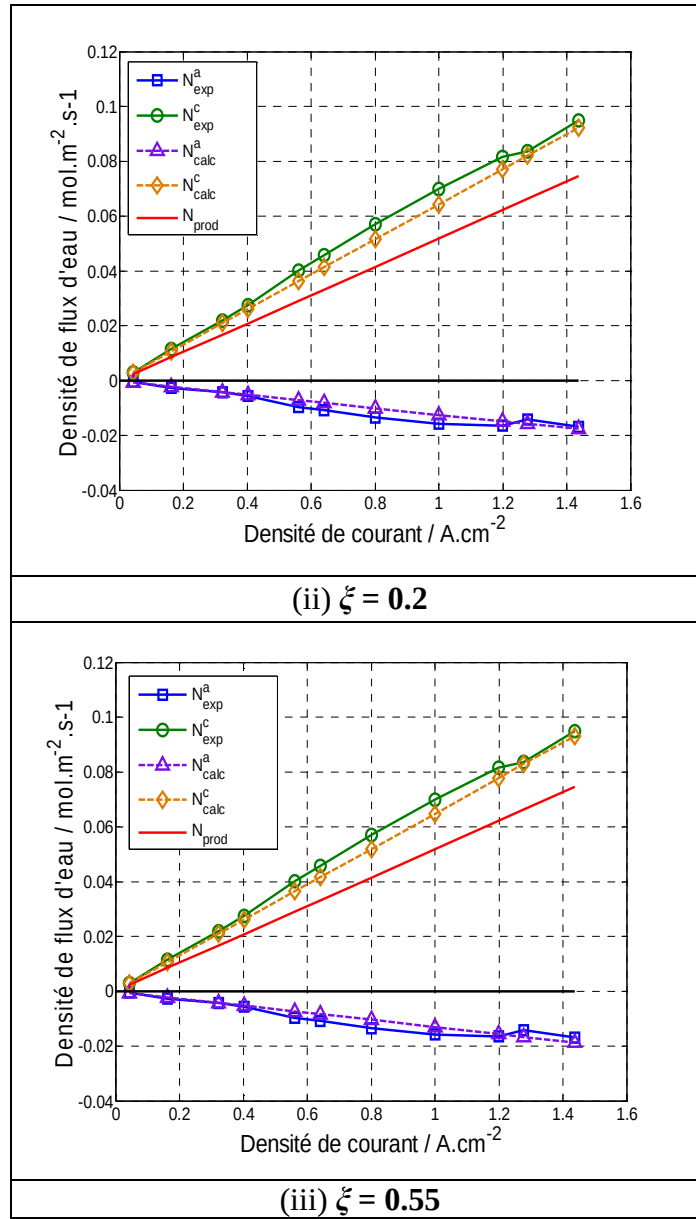


Figure 5.19 Comparaison des densités de flux d'eau calculées et mesurées lorsque $T_a > T_c$ pour $\xi = 0, 0.2$ et 0.55 pour $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

V.5.2.4. Variation de ξ en fonction de la teneur en eau : identification pour les trois configurations thermiques

De manière analogue au coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m , il est possible de faire dépendre le coefficient de transport électro-osmotique ξ de la teneur en eau minimale dans la membrane (figure 5.20). Comme précédemment, c'est la valeur minimale de la teneur en eau dans la membrane qui est prise en compte :

$$\xi(\lambda) = (\xi \min(\lambda_a, \lambda_c)) \quad (5.63)$$

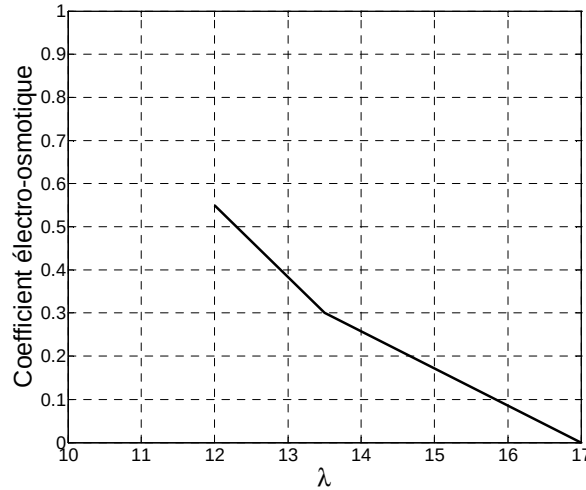


Figure 5.20 Variation de ζ avec la teneur en eau

La figure 5.20 présente les deux variations linéaires choisies pour la dépendance de ζ en fonction de la teneur en eau dans la membrane λ de façon à faire correspondre modélisation et expérience. De manière similaire au travail de Peng et al. [Pen11], on constate que pour s'approcher des flux mesurés expérimentalement (figure 5.21), ζ doit diminuer lorsque λ augmente. Une diminution de 0.8 à 0.1 pour des teneurs en eau comprise entre 2 et 8 sont mesurées par Peng et al. [Pen11]. Contrairement à notre étude, la stœchiométrie des gaz est relativement élevée ($Sto = 500$), et des valeurs inférieures à 1, peu communes et proches des résultats de Peng et al. [Pen11] sont identifiées à l'aide du modèle. Le proton transporterait donc l'eau de l'anode vers la cathode mais la molécule d'eau ne resterait pas attachée au même proton sur toute l'épaisseur de la membrane.

Avec un ζ qui dépend de la teneur en eau, la figure 5.21 montre que les flux d'eau calculés N_{calc}^a et N_{calc}^c sont proches des flux d'eau mesurés N_{exp}^a et N_{exp}^c pour les trois configurations thermiques avec une légère différence de $0.01 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour $T_c > T_a$ (figure 5.21ii) lorsque $j > 0.8 \text{ A.cm}^{-2}$.

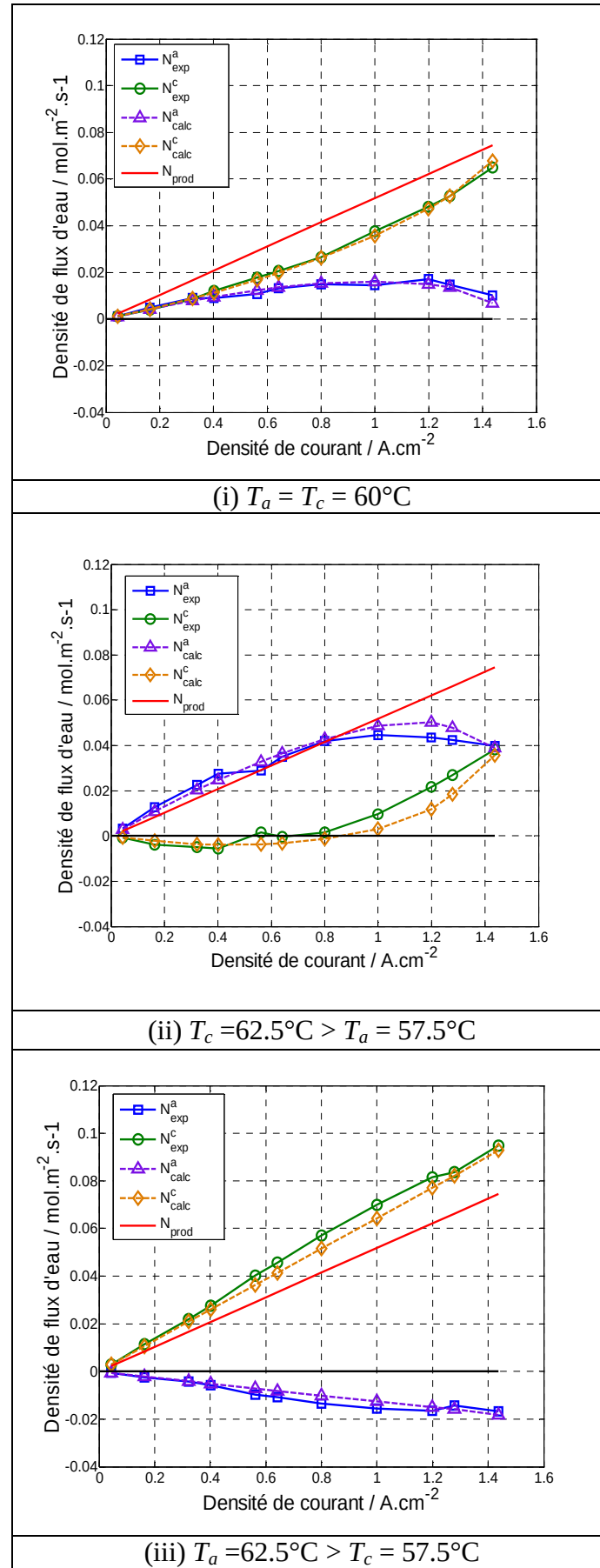


Figure 5.21 Comparaison des densités de flux d'eau calculées et mesurées pour les trois configurations thermiques lorsque ξ varie avec λ

V.5.2.5. Conclusion sur l'identification du coefficient de transport électro-osmotique ξ avec un coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m fixé à $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Contrairement à ce qui est généralement décrit dans la littérature, la comparaison des densités de flux d'eau mesurées expérimentalement à celles calculées à l'aide du modèle 2D a montré que, pour les trois configurations thermiques, le coefficient de transport électro-osmotique ξ est compris entre 0 et 0.5 et diminue avec la teneur en eau pour un coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m fixé à une valeur constante de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le cas de référence (Chapitre II). Cette même diminution est constatée expérimentalement par le travail récent de Peng et al. qui mesurent un coefficient ξ inférieur à l'unité pour des teneurs en eau plus faibles comprises entre 2 et 8. Comme pour la plupart des travaux étudiant l'électro-osmose, ξ augmente avec la température de l'AME, T_m .

V.5.3 Etude du transport d'eau à l'anode lorsque $T_a > T_c$ pour un coefficient de diffusion constant $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et pour $\xi = 0$ et 0.55 au point de fonctionnement $j = 1.4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

Un cas intéressant à étudier est le transport de l'eau côté anode lorsque $T_a > T_c$. En effet, cette configuration thermique est la seule pour laquelle la direction de la densité de flux d'eau N_{exp}^a ne coïncide pas avec la direction du flux de chaleur Φ_a (paragraphe III.3 – chapitre III). Dans ce cas, N_{exp}^a est toujours négatif, dirigé du canal vers l'électrode, quelle que soit la densité de courant, alors que le flux de chaleur Φ_a change de direction due à l'inversion du gradient de température lorsque la densité de courant augmente.

Pour cette étude, on se place à un point de fonctionnement où la densité de flux d'eau échangé est dans la direction opposée à celle du flux de chaleur, c'est-à-dire $j = 1.4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. A ce point de fonctionnement, la température de l'AME est supérieure à la température du canal ($T_m = 66.5^\circ\text{C} > T_a = 62.5^\circ\text{C}$). On fixe le coefficient de diffusion D_m à une valeur de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et on envisage deux valeurs pour le coefficient électro-osmotique ξ : 0 ou 0.55.

V.5.3.1 Modélisation du transport d'eau à l'anode lorsque $T_a > T_c$ pour $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et pour $\xi = 0$

Etudions tout d'abord le transport de l'eau dans la couche poreuse côté anode lorsque $\xi = 0$. Au point de fonctionnement $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$, la différence de température entre l'électrode et le canal est de 4°C ($T_{e_a} - T_a = 4^\circ\text{C}$). Compte tenu de cet écart, on aurait tendance à penser que le flux d'eau devrait être dirigé de l'électrode vers le canal, hors la figure 5.19i montre que le flux d'eau total calculé N_{calc}^a , qui est proche du flux d'eau expérimental N_{exp}^a , est négatif, dirigé du canal vers l'électrode.

Au niveau de la couche poreuse côté anode, plusieurs mécanismes coexistent pour le transport de l'eau. Le transport sous forme vapeur par diffusion, N_{diff}^a (Eq. 5.8), le transport de l'eau dû à l'entraînement du gaz consommé à l'électrode $N_{H_2O-H_2}$ (Eq. 5.2). Il n'y a pas d'eau liquide et donc $N_{liq}^a = 0$.

La figure 5.22i présente la variation N_{diff}^a et $N_{H_2O-H_2}$ le long du canal pour $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $\xi = 0$ et $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$.

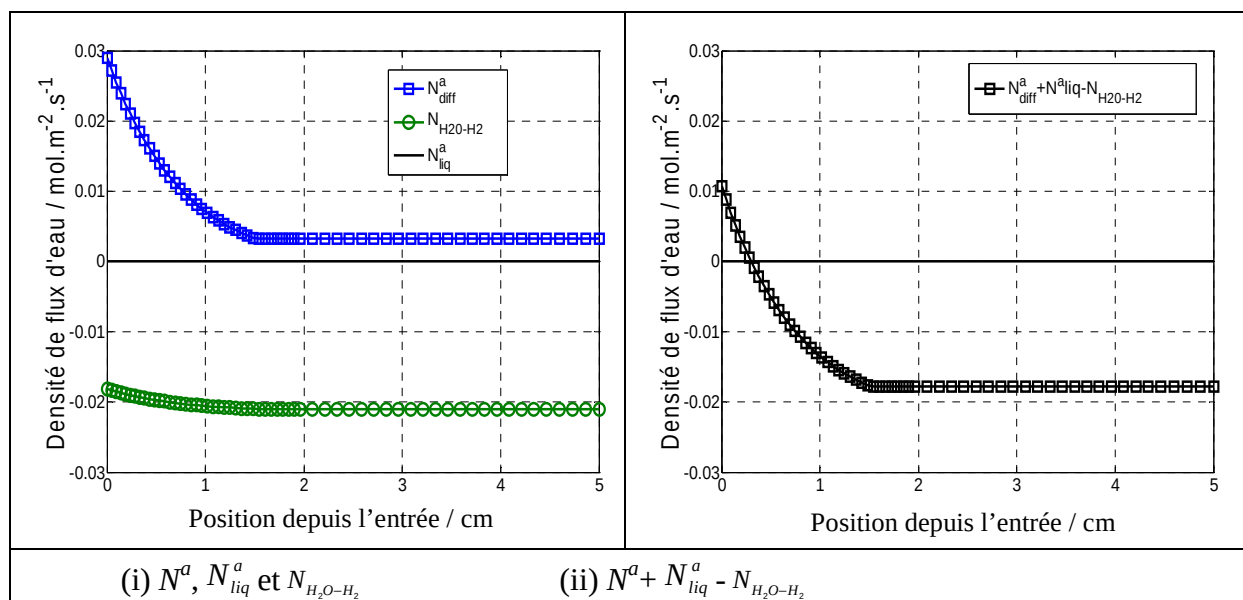


Figure 5.22 Différents flux d'eau traversant la couche poreuse côté anode en fonction de la longueur du canal pour $T_a > T_c$ avec $D_m = 1.9 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $\xi = 0$ à $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$

On remarque que N_{diff}^a est toujours positif, dirigé de l'électrode vers le canal, est diminué fortement pour atteindre une valeur de $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à partir d'une position de 1.5 cm. Le

flux d'eau vapeur par diffusion N_{diff}^a est positif, dirigé dans le même sens que le flux de chaleur, de la température la plus chaude Te_a vers la plus froide T_a pour toute la longueur du canal. Le flux d'entraînement $N_{H_2O-H_2}$ est lui quasi constant égale à $-0.02 \text{ mol.m}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est négative puisque l'hydrogène est consommé à l'électrode.

L'ordre de grandeur (en valeur absolue) du flux de diffusion N_{diff}^a et d'entraînement $N_{H_2O-H_2}$ étant proche, on observe figure 5.22ii que le flux de diffusion N_{diff}^a n'est prédominant que sur les premiers 4 mm de l'entrée du canal et $(N^a - N_{H_2O-H_2}) < 0$ au delà.

Au niveau des concentrations, on observe sur la figure 5.23i que la concentration en eau dans le canal C_a et la concentration en eau à l'électrode Ce_a pour $\xi = 0$ augmentent rapidement jusqu'à la position 1.5 cm à partir de l'entrée, puis s'équilibrent.

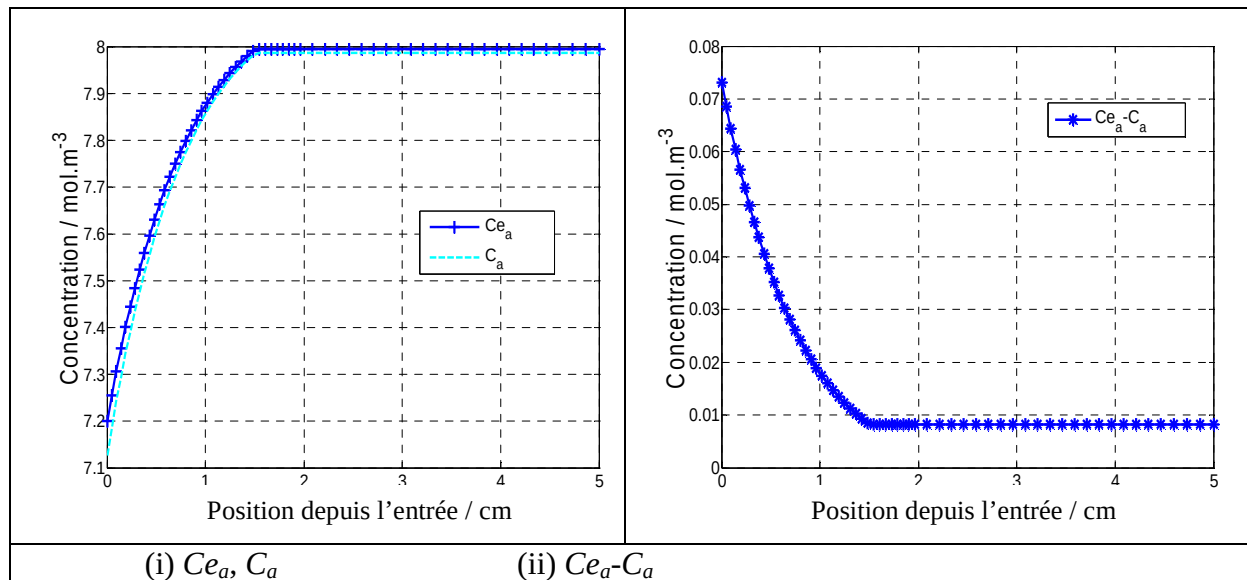


Figure 5.23 Variation de la concentration dans le canal C_a et à l'électrode Ce_a en fonction de la longueur du canal pour $T_a > T_c$ avec $D_m = 1.9 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $\xi = 0$ à $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$

La concentration à l'électrode Ce_a est toujours supérieure à la concentration dans le canal C_a , ce qui implique que N_{diff}^a est positif (Eq. 5.8). L'écart entre les concentrations est toutefois faible du fait d'une diffusion rapide de l'eau dans l'hydrogène.

V.5.3.2 Etude du transport d'eau à l'anode lorsque $T_a > T_c$ pour $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et pour $\xi = 0.55$

Si on ajoute maintenant un transport électro-osmotique à travers la membrane avec $\xi = 0.55$, on observe sur la figure 5.24i que le flux de vapeur par diffusion N_{diff}^a est négatif et s'approche de 0, 3 cm après l'entrée du canal, et que le flux d'entraînement $N_{H_2O-H_2}$ est toujours négatif proche d'une valeur constante de $-0.017 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur moyenne du flux total $N_{diff}^a + N_{liq}^a - N_{H_2O-H_2}$ (figure 5.24 ii), N_{calc}^a est de $-0.019 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (figure 5.19iii). Cette fois-ci l'électro-osmose conduit à un flux de vapeur par diffusion N_{diff}^a négatif.

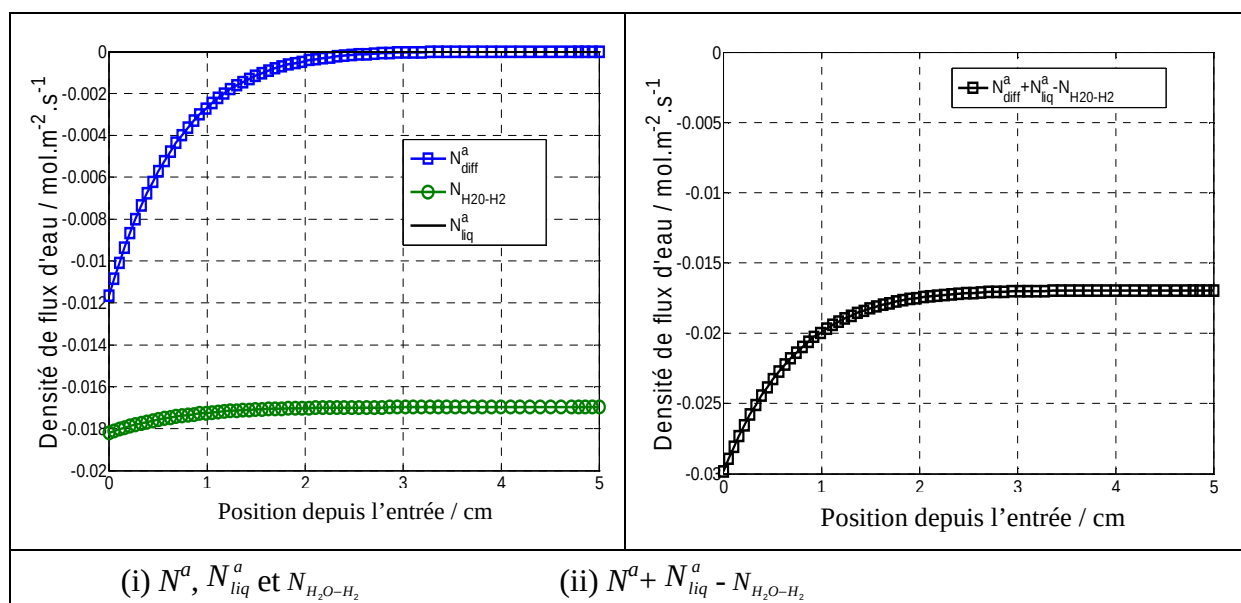


Figure 5.24 Différents flux d'eau traversant la couche poreuse côté anode en fonction de la longueur du canal pour $T_a > T_c$ avec $D_m = 1.9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $\xi = 0.55$ à $j = 1.4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

En effet, on observe figure 5.25i, que la concentration en eau dans le canal C_a et la concentration en eau à l'électrode C_{e_a} diminue en fonction de la position le long du canal lorsque $\xi = 0.55$, alors qu'elles augmentaient précédemment. Cette fois-ci, la concentration dans le canal C_a est supérieure à la concentration à l'électrode C_{e_a} et le flux de diffusion N_{diff}^a est donc négatif. Le mécanisme de transport par électro-osmose constitue un puits à l'électrode et donc conduit à faire diminuer sa concentration en eau C_{e_a} .

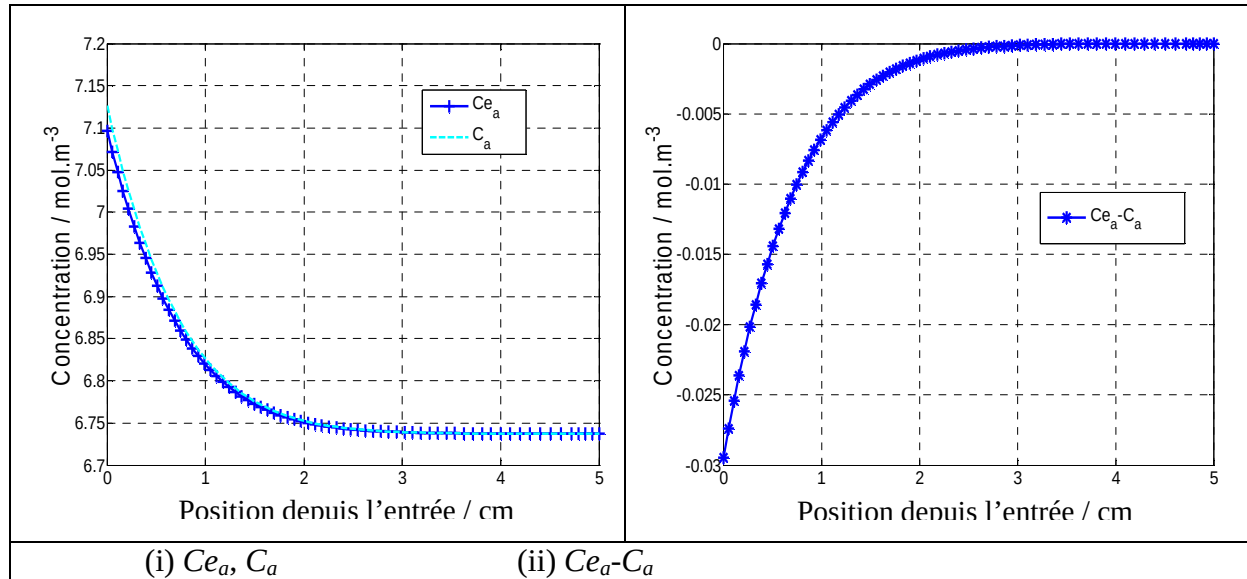


Figure 5.25 Variation de la concentration dans le canal C_a et à l'électrode C_{e_a} en fonction de la longueur du canal pour $T_a > T_c$ avec $D_m = 1.9 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $\xi = 0.55$ à $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$

V.5.3.3 Conclusion pour l'étude du transport d'eau à l'anode lorsque $T_a > T_c$ au point de fonctionnement $j = 1.4 \text{ A.cm}^{-2}$

En résumé, les différents mécanismes de transport de l'eau en compétition au niveau de la couche poreuse côté anode font qu'il est possible d'obtenir un flux d'eau total vapeur dirigé dans la même direction que le flux de chaleur, de la température la plus haute vers la plus basse, mais aussi l'inverse, en fonction du phénomène prédominant. Il est possible de modéliser les flux d'eau échangés en considérant l'électro-osmose ou non. Prendre en compte l'électro-osmose a une influence non négligeable sur la teneur en eau de l'électrode coté anode. Côté cathode, la production d'eau couplée au transport par électro-osmose, quand il est considéré, amène à une concentration en eau toujours plus élevée à l'électrode C_{e_c} , que la concentration en eau dans le canal alimenté en air C_c lorsque $T_m > T_c$, impliquant un flux de vapeur d'eau N^c positif dirigé de l'électrode vers le canal.

V.6. Conclusion et perspectives du modèle

Un modèle 2D du transport de l'eau en cœur de pile a été développé dans ce paragraphe pour expliquer les résultats obtenus à travers les expériences réalisées dans ce travail. Cette modélisation prend en compte le caractère non isotherme de la cellule à l'aide d'une variation de la température de l'AME, T_m avec la densité de courant qui peut atteindre une valeur jusqu'à 9°C supérieure à celle de la plaque d'alimentation. Le modèle permet d'expliquer les

expériences en considérant uniquement un transport sous forme vapeur, du fait du gradient de vapeur saturante obtenu entre l'électrode et la plaque d'alimentation.

Deux paramètres principaux du modèle ont pu être encadrés, le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m et le coefficient du transport par électro-osmose ζ . Dans un premier temps, trois valeurs de D_m ($D_m = 2 \cdot 10^{-10}$, $5 \cdot 10^{-10}$ et $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) ont été testées en fonction de la densité de courant à l'aide des flux mesurés expérimentalement pour un coefficient électro-osmotique $\zeta = 0$. Une diminution linéaire par morceaux pour D_m lorsque la teneur en eau λ diminue a été proposée, permettant d'obtenir la variation des flux d'eau mesurés pour les trois configurations thermiques.

Ces mêmes variations peuvent être obtenues pour un coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m constant en introduisant un mécanisme de transport de l'eau par électro-osmose. Pour $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, une diminution, là aussi, linéaire par morceaux de ζ avec l'augmentation de la teneur en eau a été proposée pour des valeurs de ζ comprise entre 0 et 0.55.

Plusieurs couples de paramètres peuvent donc expliquer les résultats et il aurait bien entendu fallu identifier les deux paramètres D_m et ζ en les faisant varier en même temps. Cela est rendu difficile par le fait que ces deux paramètres sont corrélés.

En effet, le coefficient D_m intervient dans un mécanisme de diffusion de l'eau des plus fortes concentrations vers les plus faibles, qui dans la plupart des cas (dépendant de la température à l'anode et à la cathode), transporte l'eau de la cathode vers l'anode à travers la membrane. Plus D_m est grand, plus la diffusion de l'eau dans la membrane est rapide.

Le coefficient ζ est lui lié au transport d'eau par l'intermédiaire du transport des protons. L'eau est donc par ce mécanisme dirigée de l'anode vers la cathode. L'électro-osmose entre en compétition avec le mécanisme de diffusion qui lui tend uniformiser la concentration en eau dans la membrane. Les deux mécanismes sont donc antagonistes et fortement corrélés.

Pour aller plus loin et notamment coupler à ce modèle un modèle de transfert de charge, il faut développer une méthode pour les décorrélés. Nous avons mesuré le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m expérimentalement sans présence de courant au sein de la pile en utilisant une pile alimentée en air humidifié de chaque côté mais les conditions expérimentales non pas permis d'obtenir des valeurs exploitables sur la plage des teneurs en eau calculées par le modèle. Ce travail d'identification des paramètres de façon simultanée

reste donc à faire. Toutefois des plages de valeurs et des tendances pour D_m et ξ ont pu être obtenues et expliquer les résultats expérimentaux, concluant d'un transport de l'eau en phase vapeur dans les couches poreuses à l'aide du comportement fortement non isotherme de la pile à combustible.

Conclusion générale

Dans ce document, une analyse des transferts de chaleur et d'eau au sein des différents éléments constituant une cellule de pile à combustible est présentée. Les multiples interactions entre l'eau, la température, et le courant produit dans la pile, ont été mises en évidence à l'aide d'un modèle thermique et fluide et d'expériences complémentaires simples mais rigoureuses.

Ce travail a permis d'identifier, pour les conditions et matériaux utilisés, un mode de transport de l'eau sous forme vapeur dans les couches poreuses de la pile, à l'aide d'une élévation significative de la température des électrodes en fonction de la densité de courant. Ce mécanisme de transport a été mis en lumière à l'aide de mesures de flux d'eau, par l'intermédiaire d'un bilan massique, des mesures de flux de chaleur, à l'aide de fluxmètres disposés sur les plaques d'alimentation de la pile, et des mesures de température des électrodes, à l'aide de fils de platines fins insérés entre la couche active et la couche poreuse.

En effet, en imposant des différences de températures de 5°C entre les plaques d'alimentation côté anode et côté cathode, et en mesurant la quantité d'eau en sortie de pile, les expériences réalisées dans ce travail montrent que l'eau est transférée des zones les plus chaudes vers les zones les plus froides de la pile. Cet effet provient du gradient de pression de vapeur saturante lié au profil de température dans la pile. Les mesures complémentaires de flux de chaleur et de température aux électrodes ont permis de spécifier, que l'eau produite par la réaction électrochimique dans l'AME, traverse les GDLs en phase vapeur et condense dans les canaux des plaques d'alimentation.

Au cœur de la pile, une élévation de température de 7°C pour une pile fonctionnant à une densité de courant de 1.5 A.cm^{-2} a été mesurée à l'aide de fils de platine isolés de $35 \mu\text{m}$ de diamètre, insérés entre les électrodes et les couches poreuses. Cette mesure démontre un comportement fortement non-isotherme, pouvant engendrer des gradients de températures de l'ordre de 30 K.mm^{-1} . La prise en compte des profils de température est un élément clé pour améliorer la compréhension des mécanismes de transport au sein de la pile.

Les mesures complémentaires des flux de chaleur et d'eau ont permis d'affirmer et de valider un modèle simple du transfert de la chaleur produite par la pile. La chaleur est transférée par conduction dans les couches poreuses, et une source de chaleur supplémentaire est obtenue par changement de phase de l'eau dans les plaques d'alimentation. La mesure des flux de chaleur traversant la pile et de la température des électrodes permettent d'obtenir de façon *in-situ* la conductivité effective des couches poreuses, seul paramètre thermique du modèle, estimée à une valeur de $0.25 \pm 0.04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

L'utilisation de conditions opératoires différentes telles que l'humidité des gaz, la température moyenne de la pile, l'épaisseur des couches poreuses, l'influence de la MPL ou la géométrie des canaux a révélé un comportement thermique et fluide identique. Les mesures montrent que la performance de la pile est améliorée par des canaux en serpentins et par la présence d'une couche microporeuse (MPL). Un effet de la MPL a été clairement identifié dans ce travail, celui d'assurer la non-saturation de l'eau dans les électrodes par une augmentation de la température due à l'apport d'une résistance thermique supplémentaire.

Un modèle bidimensionnel non isotherme, considérant l'eau sous forme vapeur, a été développé. Deux paramètres du modèle ont pu être encadrés de façon découplée, le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_m et le coefficient du transport par électro-osmose ζ . Pour les deux coefficients, une plage de valeurs, ainsi que leur variation avec la teneur en eau, est proposée. En perspective, il serait intéressant d'identifier la variation des deux paramètres de manière simultanée. Cela est rendu toutefois difficile car ces paramètres sont corrélés. De plus, des hypothèses simplificatrices ont été faites au niveau de la modélisation. La sorption de l'eau, le transfert de charges et le transport d'eau liquide n'ont pas été modélisés de façon fine ; le but de ce travail étant de proposer une modélisation la plus simple possible. Un futur modèle pourra être développé pour décrire plus finement les transports de matière dans la pile.

Une autre perspective liée à l'épaisseur de l'assemblage membrane-électrode peut être envisagée. Pour un AME d'épaisseur $50 \mu\text{m}$, il a été mesuré que la résistance thermique est négligeable devant celle des couches poreuses. Ils auraient été intéressants d'utiliser des membranes plus épaisses pour mesurer l'impact de ce paramètre sur le transfert de chaleur et d'eau, même si d'un point de vue technologique l'épaisseur des membranes tend à diminuer de plus en plus. L'effet de la compression de l'assemblage et le traitement de surface des

plaques d'alimentation auraient pu aussi être examinées pour obtenir des valeurs expérimentales pouvant contribuer à l'optimisation des piles à combustible.

Des températures plus basses (s'approchant du 0°C) ou plus hautes (s'approchant de 100°C) peuvent être investiguées pour apporter des mesures expérimentales aux sujets de recherche récents, comme les PEMFCs à haute température (au-delà de 100°C) ou les travaux consacrés au démarrage et arrêt des voitures dans des conditions de gel ; sachant que les membranes utilisées dans ce travail de thèse sont optimales pour des températures de l'ordre de 60 à 80°C. Une étude des transferts de chaleur et d'eau en transitoire peut aussi être une perspective intéressante pour améliorer la compréhension des différents mécanismes physiques se déroulant dans la pile.

Ce travail a tout de même permis l'élaboration et le dépôt d'un brevet d'une invention visant à améliorer l'étanchéité et la compacité des plaques d'alimentation dans un stack de cellule de pile à combustible. Une géométrie innovante des plaques permet de maintenir un gradient de température au sein de chaque cellule composant le stack, en assurant une anode plus froide pour améliorer le retour de l'eau par diffusion.

Pour conclure, ce travail de thèse de trois années a permis d'amener un éclaircissement sur les mécanismes de transfert de l'eau et de chaleur se déroulant au sein d'une cellule de pile à membrane. Des expériences complémentaires simples ont permis de dégager un mécanisme de transport de l'eau et de la chaleur cohérent. Les piles à combustible restent toutefois un système multi-physique dans lequel la modélisation et les expériences ne sont pas aisées et doivent être poursuivies ; l'enjeu futur est la diversification des ressources énergétiques, parmi lesquelles l'hydrogène trouve son utilité. La compréhension fine d'un système tel que la pile à combustible est donc essentielle pour l'avenir énergétique; mais comme s'en étonne Albert Einstein : *« ce qu'il y a, dans le monde, d'éternellement incompréhensible, c'est qu'il soit compréhensible »*.

Bibliographie

- [Afs10] E. Afshari, S.A. Jazayeri. Effects of the cell thermal behavior and water phase change on a proton exchange membrane fuel cell performance. *Energy Conversion and Management*, 51 : 655-662, 2010.
- [Aha74] S.M. Aharoni, M.H. Litt. Synthesis and some properties of poly-(2,5-trimethylene benzimidazole) and poly-(2,5-trimethylene benzimidazole hydrochloride). *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 12 : 639-650, 1974.
- [Ahn11] M. Ahn, Y.H. Cho, Y.H. Cho, J. Kim, N. Jung, Y.E. Sung. Influence of hydrophilicity in micro-porous layer for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta* 56 : 2450-2457, 2011.
- [Alv12] G. Alvarez, F. Alcaide, P.L. Cabot, M.J. Lazaro, E. Pastor, J. Solla-Gullon. Electrochemical performance of low temperature PEMFC with surface tailored carbon nanofibers as catalyst support. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 : 393-404, 2012.
- [And10] R. Anderson, L. Zhang, Y. Ding, M. Blanco, X. Bi, D.P. Wilkinson. A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195 : 4531-4553, 2010.
- [Ant09] E. Antolini. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy & Environmental Science* 2 : 915, 2009.
- [Are05] M. Arenz, K.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, N.M. Markovic. The effect of the particle size on the kinetics of CO electrooxidation on high surface area Pt catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 127 : 6819–6829, 2005.
- [Ati07] H.K. Atiyeh, K. Karan, B. Peppley, A. Phoenix, E. Halliop, J. Pharoah. Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 170 : 111-121, 2007.
- [Ava10] B. Avasarala, R. Moore, P. Haldar. Surface oxydation of carbon supports due to potential cycling under PEM fuel cell conditions. *Electrochimica Acta*, 55 : 4765-4771, 2010.
- [Bas00] J.J Baschuk, X. Li. Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding. *Journal of Power Sources*, 86 : 181-196, 2000.
- [Bas06] S. Basu, M.W. Renfro, H. Gorgun, B.M. Cetegen. In situ simultaneous measurements of temperature and water partial pressure in a PEM fuel cell under steady state and dynamic cycling. *Journal of Power Sources*, 159 : 987-994, 2006.
- [Bas09] S. Basu, C.Y. Wang, K.S. Chen. Phase change in a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 : B748-B756, 2009.

- [Bau04] M. Bautista, Y. Bultel, P. Ozil. Polymer electrolyte membrane fuel cell modelling - d.c. and a.c. solutions, *Chemical Engineering Research and Design*, 82 : 907-917, 2004.
- [Baz09] A. Bazylak. Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 : 3845-3857, 2009.
- [Ben05] J. Benziger, J. Nehlsen, D. Blackwell, T. Brennan, J. Itescu. Water flow in the gas diffusion layer of PEM fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 261 : 98-106, 2005.
- [Ber91] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 37 : 1151-1163, 1991.
- [Ber92] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge. Mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 139 : 2477-2491, 1992.
- [Ber04] P. Berg, K. Promislow, J. St. Pierre, J. Stumper, B. Wetton. Water management in PEM fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 : A341-A353, 2004.
- [Bi09] W. Bi, Q.H. Sun, Y.L. Deng, T.F. Fuller. The effect of humidity and oxygen partial pressure on degradation of Pt/C catalyst in PEM fuel cell. *Electrochimica Acta*, 54 : 1826-1833, 2009.
- [Bir66] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*, Wiley, 1960.
- [Bor06] R. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, M.A. Inbody. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. *Journal of Power Sources*, 163 : 76-81, 2006.
- [Bor07] R. Borup. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews*, 107 : 3904-3951, 2007.
- [Bor08] R. Borup, J. Davey, H. Xu, A. Ofstad, F. Garzon, B. Pivovar. PEM fuel cell durability. In *2008 DOE hydrogen program review June*, 9-13, 2008. http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review08/fc_26_borup.pdf
- [Bou99] R. Bouchet, E. Siebert. Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. *Solid State Ionics*, 118 : 287-299, 1999.
- [Bru08] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen. Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components, *Fuel Cells*, 8 : 3-22, 2008.
- [Buc97] F.N. Buchi, S. Srinivasan. Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases fundamental aspects. *Journal of The Electrochemical Society*, 144 : 2767-2772, 1997.

- [Bun10] N. Bunmark, S. Limtrakul, M.W. Fowler, T. Vatanatham, J. Gostick. Assisted water management in a PEMFC with a modified flow field and its effect on performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 : 6887-6896, 2010.
- [Bur09] S.F. Burlatsky, V.V. Atrazhev, M. Gummalla, D.A. Condit, F. Liu. The impact of thermal conductivity and diffusion rates on water vapor transport through gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 190 : 485-492, 2009.
- [Bur10] O. Burheim, P.J.S. Vie, S.Moller-Holst, J.G. Pharoah, S. Kjelstrup. A calorimetric analysis of a polymer electrolyte fuel cell and the production of H₂O₂ at the cathode. *Electrochimica Acta*, 55 : 935-942, 2010.
- [Bur10a] O. Burheim, P.J.S. Vie, J.G. Pharoah, S. Kjelstrup. Ex situ measurements of through-plane thermal conductivities in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195 : 249-256, 2010.
- [Bur11] O. Burheim, S. Kjelstrup, J.G. Pharoah, P.J.S. Vie, S.Moller-Holst. Calculation of reversible electrode heats in the proton exchange membrane fuel cell from calorimetric measurements. *Electrochimica Acta*, 56 : 3248-3257, 2011.
- [Cai06] Y. Cai, J. Hu, H. Ma, B. Yi, H.Zhang. Effect of water transport properties on a PEM fuel cell operating with dry hydrogen. *Electrochimica Acta*, 51 : 6361-6366, 2006.
- [Car05] M. Carmo, V. A. Paganin, J. M. Rosolen, E. R. Gonzalez. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 142 : 169–176, 2005.
- [Cam09] D. Cameron, R. Holliday, D. Thompson. Gold's future role in fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 118 : 298–303, 2003.
- [Ceb10] L. Ceballos, M. Prat. Invasion percolation with inlet multiple injections and the water management problem in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195 : 825-828, 2010.
- [Che07] X.Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J.J. Zhang, D.T. Song, Z.S. Liu, H.J. Wang, J. Shen. A review of PEM hydrogen Fuel Cell contamination : Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*, 165 : 739-756, 2007.
- [Che08] J. Chen, H. Xu, H. Zhang, B. Yi. Facilitating mass transport in gas diffusion layer of PEMFC by fabricating micro-porous layer with dry layer preparation. *Journal of Power Sources*, 182 : 531-539, 2008.
- [Che10] J.Chen. Experimental study on the two phase flow behavior in PEM fuel cell parallel channels with porous media inserts. *Journal of Power Sources*, 195: 1122-1129, 2010.
- [Che10a] S. Chen and Y. Wu. Gravity effect on water discharged in PEM fuel cell cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 : 2888-2893, 2010.

- [Chi10] P.H. Chi, S.H. Chan, F.B. Weng, A. Su, P.C. Sui, N. Djilali. On the effects of non-uniform property distribution due to compression in the gas diffusion layer of a PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 : 2936-2948, 2010.
- [Cho98] C.Y. Chow, B. Wozniczka, J.K.K. Chan. Integrated reactant and coolant fluid flow field layer for an electrochemical fuel cell. *US Patent No. 5804326*, 1998.
- [Cho99] C.Y. Chow, B. Wozniczka, J.K.K. Chan. Integrated reactant and coolant fluid flow field layer for a fuel cell with a membrane electrode assembly. *Canadian Patent No. 2274974*, 1999.
- [Cho10] K.T. Cho, M.M. Mench. Effect of material properties on evaporative water removal from polymer electrolyte fuel cell diffusion media. *Journal of Power Sources*, 195 : 6748-6757, 2010.
- [Chu10] J.H. Chun, K.T. Park, D.H. Jo, J.Y. Lee, S.G. Kim, E.S. Lee, J-Y. Jyoung, S.H. Kim. Determination of the pore size distribution of micro porous layer in PEMFC using pore forming agents under various drying conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 : 11148-11153, 2010.
- [Chu10a] S. Chupin, T. Colinart, S. Didierjean, Y. Dubé, K. Agbossou, G. Maranzana, O. Lottin. Numerical investigation of the impact of gas and cooling flow configurations on current and water distributions in a polymer membrane fuel cell through a pseudo-two-dimensional diphasic model. *Journal of Power Sources*, 195 : 5213-5227, 2010.
- [Chu11] J.H. Chun, K.T. Park, D.H. Jo, S.G. Kim, S.H. Kim. Numerical modeling and experimental study of the influence of GDL properties on performance in a PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 : 1837-1845, 2011.
- [Cin09] L. Cindrella, A.M. Kannan, J.F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C.W. Lin, J. Wertz. Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells-A review. *Journal of Power Sources*, 194 : 146-160, 2009.
- [Col06] H. R. Colón-Mercado, B. N. Popov. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 155 : 253-263, 2006.
- [Col06a] A. Collier, H.J. Wang, X.Z. Yuan, J.J. Zhang, D.P. Wilkinson. Degradation of polymer electrolyte membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 : 1838-1854, 2006.
- [Col08] T. Colinart. Gestion de l'eau et performances électriques d'une pile à combustible : des pores de la membrane à la cellule, *PhD Thesis*, 2008.
- [Cos01] P. Costamagna. Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells. *Chemical Engineering Science*, 56 : 323-332, 2001.
- [Cos11] P. Costesèque, A. Mojtabi, J. K. Platten. Thermodiffusion phenomena. *Comptes Rendus Mécanique*, 339 : 275-279, 2011.

- [Cur04] D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, et M. E. Tisack. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *Journal of Power Sources*, 131 : 41–48, 2004.
- [Dai09] W. Dai, H. Wang, X.Z. Yuan, J.J. Martin, D. Yang, J. Qiao, J. Ma. A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 9461-9478, 2009.
- [Dav09] N. A. David, P.M. Wild, J. Hu, N. Djilali. In-fibre Bragg grating sensors for distributed temperature measurement in a polymer electrolyte membrane fuel cell *Journal of Power Sources*, 192 : 376-380, 2009.
- [Dav10] N. A. David, P.M. Wild, J. Jensen, T. Navessin, N. Djilali. Simultaneous in situ measurement of temperature and relative humidity in a PEMFC using optical fiber sensors. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 : B1173-B1179, 2010.
- [DeM09] J. DeMatio. Kia's big fuel cell plans. In *Automotive magazine*, 2009.
- [Den50] K.G. Denbigh, G. Raumann. Thermo-osmosis of gases through a membrane. *Nature*, 165, 1950.
- [Did08] S. Didierjean, O. Lottin, G. Maranzana, T. Geneston. PEM fuel cell voltage transient response to a thermal perturbation. *Electrochimica Acta*, 53 : 7313-7320, 2008.
- [Dji02] N. Djilali, D.Lu, Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells, *International Journal of Thermal Sciences* 41 : 29-40, 2002.
- [Doe08] DOE-EERE. Fuel cell technology challenges, 2008. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_challenges.html
- [Dup11] A.C. Dupuis. Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques. *Progress in Materials Science*, 56 : 289 – 327, 2011.
- [Dut01] S. Dutta, S. Shimpalee, J.W. Van Zee. Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 : 2029-2042, 2001.
- [Eik06] M. Eikerling. Water management in cathode catalyst layers of PEM fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society* 153 : E58-E70, 2006.
- [Fis10] Z. Fishman, J. Hinebaugh, A. Bazylak. Microscale Tomography Investigations of Heterogeneous Porosity Distribution of PEMFC GDLs. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 : B1643-B1650, 2010.
- [Fis11] Z. Fishman, A. Bazylak. Heterogeneous Through-Plane Porosity Distributions for Treated PEMFC GDLs : I. PTFE Effect. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 : B841-B845, 2011.

- [Fis11a] Z. Fishman, A. Bazylak. Heterogeneous Through-Plane Porosity Distributions for Treated PEMFC GDLs : II. Effect of MPL Cracks. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 : B846-B851, 2011.
- [Fis11b] Z. Fishman, A. Bazylak. Heterogeneous Through-Plane Distributions of Tortuosity, Effective Diffusivity, and Permeability for PEMFC GDLs. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 : B247-B252, 2011.
- [Fre06] S.A. Freunberger, M. Santis, I.A. Schneider, A. Wokaun, F.N. Büchi. In-plane effects in large-scale PEMFC's – Model formulation and validation, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 : 1130-1136, 2006.
- [Fu11] R.S. Fu, J.S. Preston, U. Pasaogullari, T. Shiomi, S. Miyazaki, Y. Tabuchi, D.S. Hussey, D.L. Jacobson. Water transport across a polymer electrolyte membrane under thermal gradients, *Journal of The Electrochemical Society* 158 : B303-B312, 2011.
- [Ful92] T. F. Fuller, J. Newman. Experimental determination of the transport number of water in Nafion 117 membrane. *Journal of The Electrochemical Society*, 139 : 1332-1337, 1992.
- [Ful93] T. F. Fuller, J. Newman. Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 140 : 1218-1225, 1993.
- [Gal09] K.G. Gallagher, B.S. Pivovar, T.F. Fuller. Electro-osmosis and water uptake in polymer electrolytes in equilibrium with water vapor at low temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 : B330-B338, 2009.
- [Gar03] J. Garche, L. Jorissen. PEMFC fuel cell. In *Handbook of fuel cell : fundamentals, technology and applications*, John Wiley & Sons, 2003.
- [Ge06] S. Ge, B. Yi, P. Ming. Experimental determination of electro-osmotic drag coefficient in nafion membrane for fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 : A1443-A1450, 2006.
- [Git10] C. Gittleman, S. Jorgensen, J. Waldecker, S. Hirano, M. Mehall. Automotive fuel cell R&D needs. In *DOE fuel cell pre-solicitation workshop*, Department of Energy, 2010.
- [Gos06] J.T. Gostick M.W. Fowler, M.D. Pritzker, M.A. Ioannidis, L.M. Behra. In-plane and through-plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers. *Journal of Power Sources*, 162 : 228-238, 2006.
- [Gos09] J.T. Gostick, M.A. Ioannidis, M.W. Fowler, M.D. Pritzker. On the role of the microporous layer in PEMFC operation. *Electrochemistry Communications*, 11 : 576-579, 2009.

- [Gur98] V. Gurau, H. Liu, S. Kakac. Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 44 : 2410-2422, 1998.
- [Hak04] A. Hakenjos, H. Muentert, U. Wittstadt, C. Hebling. A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding. *Journal of Power Sources*, 131 : 213-216, 2004.
- [Han11] M. E. Hannach, J. Pauchet, M. Prat. Pore network modeling : Application to multiphase transport inside the cathode catalyst layer of proton exchange membrane fuel cell. *Electrochimica Acta*, 56 : 10796-10808, 2011.
- [Hat11] M.C. Hatzell, A. Turhan, S. Kim, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M.M. Mench. Quantification of temperature driven flow in a polymer electrolyte fuel cell using high-resolution neutron radiography, *Journal of The Electrochemical Society* 158 : B717-B726, 2011.
- [He03] R. He, Q. Li, G. Xiao, N.J. Bjerrum. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors. *Journal of Membrane Science*, 226 : 169-184, 2003.
- [He06] S. He, M. M. Mench, S. Tadigadapa. Thin film temperature sensor for real-time measurement of electrolyte temperature in a polymer electrolyte fuel cell. *Sensors and Actuators A Physical*, 125 : 170-177, 2006.
- [Her12] O.E. Herrera, D.P. Wilkinson, W. Merida. Anode and cathode overpotentials and temperature profiles in a PEMFC. *Journal of Power Sources*, 198 : 132-142, 2012.
- [Hic08] M.A. Hickner, N.P. Siegel, K.S.Chen, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif. Understanding liquid water distribution and removal phenomena in an operating PEMFC via neutron radiography, *Journal of The Electrochemical Society* 155 : B294-B302, 2008.
- [Hic08a] M.A. Hickner, N.P. Siegel, K.S.Chen, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif. In situ high-resolution neutron radiography of cross-sectional liquid water profiles in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society* 155 : B427-B434, 2008.
- [Hin09] G. Hinds, M. Stevens, J. Wilkinson, M. de Podesta, S. Bell. Novel in situ measurements of relative humidity in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 186 : 52-57, 2009.
- [Hiz10] F.E. Hizir, S.O.Ural, E.C. Kumbur, M.M. Mench. Characterization of interfacial morphology in polymer electrolyte fuel cells: Micro-porous layer and catalyst layer surfaces. *Journal of Power Sources*, 195 : 3463-3471, 2010.
- [Hot07] T. Hottinen, O. Himanen. PEMFC temperature distribution caused by inhomogeneous compression of GDL. *Electrochemistry Communications*, 9 : 1047-1052, 2007.

- [Hsi00] I.M. Hsing, P. Futerko. Two-dimensional simulation of water transport in polymer electrolyte fuel cells. *Chemical Engineering Science*, 55 : 4209-4218, 2000.
- [Hua06] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, T. Madden. Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44 : 2346-2357, 2006.
- [Hua12] B. Huang. Mécanismes de vieillissement de l'Assemblage-Membrane-Electrodes dans une pile à combustible de type PEM par approche expérimentale. *PhD Thesis*, 2012.
- [Hun94] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka. Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor. *Journal of The Electrochemical Society*, 141 : 1493-1498, 1994.
- [Hus09] I.S. Hussaini, C.Y. Wang. Visualization and quantification of cathode channel flooding in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 187 : 444-451, 2009.
- [Hwa06] J.J. Hwang. Thermal-electrochemical modeling of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 : A216-224, 2006.
- [Iea] <http://www.iea.org/>
- [Ina06] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51 : 5746-5753, 2006.
- [Ies] <http://www.iesvic.uvic.ca/>
- [Ise99] M. Ise, K.D. Kreuer, J. Maier. Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: An electrophoretic NMR study. *Solid State Ionics*, 125 : 213-223, 1999.
- [Ipc] <http://www.ipcc.ch/>
- [Ism11] M.S. Ismail, D. Borman, T. Damjanovic, D.B. Ingham, M. Pourkashanian. On the through-plane permeability of microporous layer-coated gas diffusion layers used in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 : 10392-10402, 2011.
- [Jan01] G.J.M. Janssen, M.L.J. Overvelde. Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: Measurements of the effective drag coefficient. *Journal of Power Sources*, 101 : 117-125, 2001.
- [Jia11] K. Jiao, X. Li. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37 : 221-291, 2011.
- [Jos60] W. Jost. Diffusion in Solids, Liquids, Gases, *Academic Press*, 1960.

- [Kan09] M. Khandelwal, S. Lee, M.M. Mench. Model to predict temperature and capillary pressure driven water transport in PEFCs after shutdown. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 : B703-B715, 2009.
- [Kar07] K. Karan, H. Atiyeh, A. Phoenix, E. Halliop, J. Pharoah, B. Peppley. An experimental investigation of water transport in PEMFCs. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 : B34-B38, 2007.
- [Kar10] G. Karimi, X. Li, P. Teertstra. Measurement of through-plane effective thermal conductivity and contact resistance in PEM fuel cell diffusion media. *Electrochemical Acta*, 55 : 1619-1625, 2010.
- [Kaz99] A. Kazim, H.T. Liu, P. Forges. Modelling of performance of PEM fuel cell with conventional and interdigitated flow fields. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 : 1409-1416, 1999.
- [Ker01] J.A. Kerres. Development of ionomer membranes for fuel cell, *Journal of Membrane Science*, 185 : 3-27, 2001.
- [Kha09] M. Khandelwal, S. Lee, M.M. Mench. Model to predict temperature and capillary pressure driven water transport in PEFCs after shutdown. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 : B703-B715 ,2009.
- [Kim08] S. Kim, B.K. Ahn, M.M. Mench. Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: Diffusion media effects. *Journal of Power Sources*, 179 : 140-146, 2008.
- [Kim09] S. Kim, M.M. Mench. Investigation of temperature-driven water transport in polymer electrolyte fuel cell: Phase-change-induced flow, *Journal of The Electrochemical Society* 156 : B353-B362, 2009.
- [Kim09a] S. Kim, M.M. Mench. Investigation of temperature-driven water transport in polymer electrolyte fuel cell: Thermo-osmosis in membranes, *Journal of Membrane Science* 328 : 113-120, 2009.
- [Kim10] T. Kim, S. Lee, H. Park. A study of water transport as a function of the micro-porous layer arrangement in PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 : 8631-8643, 2010.
- [Kre97] K.D Kreuer. On the development of proton conducting materials for technological applications. *Solid State Ionics*, 97 : 1-15, 1997.
- [Kum04] A. Kumar, R.G. Reddy. Materials and design development for bipolar/end plates in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 129 : 62-67, 2004.
- [Kum07] E.C. Kumbur, K.V. Shrap, M.M. Mench. On the effectiveness of Leverett approach for describing the water transport in fuel cell diffusion media, *Journal of Power Sources*, 168 : 356-368, 2007.

- [Kut11] S. P. Kuttanikkad, M. Prat, J. Pauchet. Pore-network simulations of two-phase flow in a thin porous layer of mixed wettability : Application to water transport in gas diffusion layers of protons exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196 : 1145-1155.
- [LaC10] A. B. LaConti, M. Hamdan, R. C. McDonald. Mechanisms of membrane degradation. In *Handbook of Fuel Cells*, W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, et H. Yokokawa, Ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [Lam12] A. Lamibrac. Degradations Issues during the start-up of 2D PEM fuel cell. *PhD Thesis*, 2012.
- [Lar03] J. Larminie, A. Dicks. Fuel Cell Systems Explained. *Wiley*, 2003.
- [Lee04] H.K. Lee, J.H. Park, D.Y. Kim, T.H. Lee. A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC. *Journal of Power Sources*, 131 : 200-206, 2004.
- [Lee09] S-K. Lee, K. Ito, T. Ohshima, S. Noda, K. Sasaki. In situ measurement of temperature distribution across a proton exchange membrane fuel cell. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12 : B126-B130, 2009.
- [Lee10] C.Y. Lee, W.Y. Fan, W.J. Hsieh. In-situ Monitoring of Internal Local Temperature and Voltage of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Sensors*, 10 : 6395-6405, 2010.
- [Lee12] C.Y. Lee, R.D. Huang. Real-time determination of temperature and voltage of fuel cells by using flexible micro sensors in a membrane electrode assembly. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 : 3459-3465, 2012.
- [Li01] Q. Li, H.A. Hjuler, N.J. Bjerrum. Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes : physiochemical characterization and fuel cell applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 : 773-779, 2001.
- [Li07] X. Li, I. Sabir, J. Park. A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal. *Journal of Power Sources*, 163 : 933-942, 2007.
- [Li08] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, D. J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, A. Mazza. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 178 : 103-117, 2008.
- [Li10] H. Li, J. Gazzarri, K. Tsay, S.H. Wu, H.J. Wang, J.J. Zhang, S. Wessel, R. Abouatallah, N. Joos, J. Schrooten. PEM fuel cell cathode contamination in the presence of Cobalt ion (Co^{2+}). *Electrochimica Acta*, 55 : 5823-5830, 2010.
- [Li10a] H. Li, K. Tsay, H.J. Wang, S.H. Wu, J.J. Zhang, N.Y. Jia, S. Wessel, R. Abouatallah, N. Joos, J. Schrooten. Effect of Co^{2+} on oxygen reduction reaction catalyzed by Pt catalyst and its implications for Fuel Cell contamination. *Electrochimica Acta*, 55 : 2622-2628, 2010.

- [Li10b] H. Li, K. Tsay, H.J. Wang, J. Shen, S.H. Wu, J.J. Zhang, N.Y. Jia, S. Wessel, R. Abouatallah, N. Joos, J. Schrooten. Durability of PEM fuel cell cathode in the presence of Fe^{3+} and Al^{3+} . *Journal of Power Sources*, 195 : 8089-8093, 2010.
- [Lin05] G. Lin, T. Van Nguyen. Effect of thickness and hydrophobic polymer content of the gas diffusion layer on electrode flooding level in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 152 : A1942-A1948, 2005.
- [Lin08] J.H. Lin, W.H. Chen, Y.J. Su, T.H. Ko. Effect of gas diffusion layer compression on the performance in a proton exchange membrane fuel cell. *Fuel*, 87 : 2420-2424, 2008.
- [Lin12] H. Lin, T.F. Cao, L. Chen, Y.L. He, W.Q. Tao. In situ measurement of temperature distribution within a single polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 : 11871-11886, 2012.
- [Lit04] S. Litster, G. McLean. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130 : 61-76, 2004.
- [Liu06] Z. Liu, Z. Mao, C. Wang. A two dimensional partial flooding model for PEMFC. *Journal of Power Sources*, 158 : 1229-1239, 2006.
- [Lu10] Z. Lu, M.M. Daino, C. Rath, S.G. Kandlikar. Water management studies in PEM fuel cells, part III: Dynamic breakthrough and intermittent drainage characteristics from GDLs with and without MPLs. *International Journal of Hydrogen energy*, 35 : 4233-4233, 2010.
- [Lun04] A. Lundblad. Materials characterization of thin film electrodes for PEFC-survey of methods and an example. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7 : 21-28, 2004.
- [Luo10] Z. Luo, Z. Chang, Y. Zhang, Z. Liu, J. Li. Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion[®] membrane for PEMFC. *International Journal of Hydrogen energy*, 35 : 3120-3124, 2010.
- [Mag96] G. Maggio, V. Recupero, C. Mantegazza. Modelling of temperature distribution in a solid polymer electrolyte fuel cell stack. *Journal of Power Sources*, 62 : 167-174, 1996.
- [Mai07] F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming. CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 599 : 221-232, 2007.
- [Maj07] P.W. Majsztrik, M.B. Satterfield, A.B. Bocarsly, J.B. Benziger. Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes. *Journal of Membrane Science* 301 : 93-106, 2007.
- [Mal09] D. Malevich, E. Halliop, B.A. Peppley, J.G. Pharoah, K. Karan. Investigation of charge-transfer and mass-transport resistances in PEMFCs with microporous layer

using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 : B216-B224, 2009.

- [Mal12] L. Maldonado, J.C. Perrin, J. Dillet, O. Lottin. Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties. *Journal of Membrane Science*, 389 : 43-56, 2012.
- [Mar08] G. Maranzana, O. Lottin, T. Colinart, S. Chupin, S. Didierjean. A multi-instrumented polymer exchange membrane fuel cell: Observation of the in-plane non-homogeneities. *Journal of Power Sources*, 180 : 748-754, 2008.
- [Mar12] M.J. Martinez-Rodriguez, T. Cui, S. Shimpalee, S. Seraphin, B. Duong, J.W. Van Zee. Effect of microporous layer on MacMullin number of carbon paper gas diffusion layer. *Journal of Power Sources*, 207 : 91-100, 2012.
- [Men03] M. M. Mench, D. J. Burford, T. W. Davis. In situ temperature distribution measurement in an operating polymer electrolyte fuel cell. *Proceedings of IMECE'03*, 42393, 2003.
- [Mne] <http://mtrl1.mne.psu.edu/>
- [Mur98] O.J. Murphy, A. Cisar, E. Clarke. Low cost light weight high power density PEM fuel cell stack. *Electrochimica Acta*, 43 : 3829-3840, 1998.
- [Mor04] J. Moreira. Synthesis, characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 : 915-920, 2004.
- [Mur06] T. Murahashi, M. Naiki, E. Nishiyama. Water transport in the proton exchange-membrane fuel cell: Comparison of model computation and measurements of effective drag. *Journal of Power Sources*, 162 : 1130-1136, 2006.
- [Nam03] J.H. Nam, M. Kaviani. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 : 4595-4611, 2003.
- [Nam09] J.H. Nam, K.J. Lee, G.S. Hwang, C.J. Kim, M. Kaviani. Microporous layer for water morphology control in PEMFC. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 : 2779-2791, 2009.
- [Nat01] D. Natarajan, T. Van Nguyen. A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model for the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 : A1324-A1335, 2001.

- [Nis11] E. Nishiyama, T. Murahashi. Water transport characteristics in the gas diffusion media of proton exchange membrane fuel cell - Role of the microporous layer. *Journal of Power Sources*, 196 : 1847-1854, 2011.
- [Ngu] <http://www.cpe.engr.ku.edu/people/nguyen.html>
- [Ngu93] T.V. Nguyen, R.E. White. Water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 140 : 2178-2186, 1993.
- [Ngu04] P.T. Nguyen, T. Berning, N. Djilali. Computational model of a PEM fuel cell with serpentine gas flow channels. *Journal of Power Sources*, 130 : 149-157, 2004.
- [Oet96] H.F. Oetjen. Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H₂/CO as Fuel Gas. *Journal of The Electrochemical Society*, 143 : 3838, 1996.
- [Owe10] J.P. Owejan, J.E. Owejan, W. Gu, T.A. Trabold, T.W. Tighe, M.F. Mathias. Water transport mechanisms in PEMFC gas diffusion layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 : B1456-B1464, 2010.
- [Pan09] J. Pander. Hamburg speeds up preparation for fuel cell cars. In *Spiegel. SPIEGELnet GmbH Hamburg*, 2009.
- [Pap10] D. Papageorgopoulos. DOE fuel cell technology program overview and introduction to the 2010 fuel cell pre-solicitation workshop. *Department of energy*, 2010.
- [Pas04] U. Pasaogullari, C.Y. Wang. Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 49 : 4359-4369, 2004.
- [Pas05] U. Pasaogullari, C.Y. Wang, K.S. Chen. Two-phase transport in polymer electrolyte fuel cells with bilayer cathode gas diffusion media. *Journal of The Electrochemical Society*, 152 : A1574-A1582, 2005.
- [Par04] G.G. Park, Y.J. Sohn, T.H. Yang, Y.G. Yoon, W.Y. Lee, C.S. Kim. Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *Journal of Power Sources*, 131 : 182-187, 2004.
- [Pen11] Z. Peng, A. Morin, P. Huguet, P. Schott, J. Pauchet. In-situ measurement of electroosmotic drag coefficient in nafion membrane for the PEMFC. *Journal of Physical Chemistry B*, 115 : 12835-12844, 2011.
- [Pha06] J.G. Pharoah, B.A. Peppley, H. Atiyeh, E. Halliop, K. Karan, A. Phoenix. Investigating the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEMFC. In *Proton Exchange Membrane Fuel Cells 6 - 210th Electrochemical Society Meeting*, 2006.
- [Pha10] J.G. Pharoah, O.S. Burheim. On the temperature distribution in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195 : 5235-5245, 2010.

- [Pin07] M. Pineri, A. Eisenberg. In *Structure and properties of ionomers*, NATO ASI Series 189, Klumer Academic Publishers Group, 1987.
- [Piv06] B.S. Pivovar. An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes. *Polymer*, 47, 4194-4202, 2006.
- [Pla] <http://www.planete-hydrogene.com/>
- [Pol80] A. Pollegri, P.M. Spaziante. Bipolar separator for electrochemical cells and method of preparation thereof. *Us Patent No. 4197178*, 1980.
- [Qi02] Z. Qi, A. Kaufman. Improvement of water management by microporous sublayer for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 109 : 38-46, 2002.
- [Raj05] N. Rajalakshmi, H. Ryu, M. M. Shaijumon, S. Ramaprabhu. Performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material. *Journal of Power Sources*, 140 : 250-257, 2005.
- [Ram05] J. Ramousse. Transfert couples masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère. *PhD Thesis*, 2005.
- [Ram05a] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet. Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell. *Journal of Power Sources*, 145 : 416-427, 2005.
- [Ram08] J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet. Estimation of the effective thermal conductivity of carbon felts used as PEMFC Gas Diffusion Layers. *International Journal of Thermal Sciences*, 47 : 1-6, 2008.
- [Ram09] J. Ramousse, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet. Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *Journal of Power Sources*, 192, 435-441, 2009.
- [Rei88] C.A. Reiser, R.D. Sawyer. Solid polymer electrolyte fuel cell stack water management system. *US Patent No. 4769297*, 1988.
- [Rei89] C.A. Reiser. Water and heat management in solid polymer fuel cell stack. *US Patent No. 4826742*, 1988.
- [Ren97] X. Ren, W. Henderson, S. Gottesfeld. Electro-osmotic drag of water in ionomeric membranes: New measurements employing a direct methanol fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 144, 1997.
- [Ren01] X. Ren, S. Gottesfeld. Electro-osmotic drag of water in poly(perfluorosulfonic acid) membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 145, 2001.
- [Reu02] P.J Reucroft, D. Rivin, N.S Schneider. Thermodynamics of NafionTM - vapor interactions. I. Water vapor. *Polymer*, 43 : 5157-5161, 2002.

- [Roc98] J.A. Rock. Mirrored serpentine flow channels for fuel cell. *Us Patent No. 6099984*, 1998.
- [Rom09] T. Romero, W. Mérida. Water transport in liquid and vapour equilibrated NafionTM membranes. *Journal of Membrane Science*, 338 : 135-144, 2009.
- [Row01] A. Rowe, X. Li. Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 102 : 82-96, 2001.
- [Sad08] E. Sadeghi, M. Bahrani, N. Djilali. Sadeghi, E., Bahrani, M., Djilali, N. *Journal of Power Sources*, 179 : 200-208, 2008.
- [Sch08] W. Schmittinger, A. Vahidi. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180 : 1-14, 2008.
- [Sch08a] T.J. Schmidt, J. Baurmeister. Properties of high-temperature PEFC Celtec-P 1000 MEAs in start/stop operation mode. *Journal of Power Sources*. 176 : 428-434, 2008.
- [Set08] V. A. Sethuraman, J. W. Weidner, A. T. Haug, L. V. Protsailo. Durability of Perfluorosulfonic Acid and Hydrocarbon Membranes: Effect of Humidity and Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 155 : B119, 2008.
- [Seo11] D.H. Seo, J.Y. Lee, S.S. Park, J.K. Rhee, S.W. Choi, Y.G. Shul. Investigation of MEA degradation in PEM fuel cell by on/off cyclic operation under different humid conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 : 1828-1836, 2011.
- [Sha09] Y.Y. Shao, J. Wang, R. Kou, M. Engelhard, J. Liu, Y. Wang, Y.H. Lin. The corrosion of PEM fuel cell catalyst supports and its implications for developing durable catalysts. *Electrochimica Acta*, 54 : 3109- 3114, 2009.
- [Sie04] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. Von Spakovsky. A two-dimensional model of a PEMFC with liquid water transport, *Journal of Power Sources*, 128 : 173-184, 2004.
- [Sie08] C. Siegel. Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells. *Energy*, 33 : 1331-1352, 2008.
- [Sil11] M.N. Silberstein, M.C. Boyce. Hygro-thermal mechanical behaviour of Nafion during constrained swelling. *Journal of Power Sources*, 196 : 3452-3460, 2011.
- [Sin99] D. Singh, D.M. Lu, N. Djilali. A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Engineering Science*, 37 : 431-452, 1999.
- [Spe07] D. Spornjak, A.K. Prasad, S.G. Advani. Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 170 : 334-344, 2007.

- [Spe10] D. Spornjak, A.K. Prasad, S.G. Advani. In situ comparison of water content and dynamics in parallel, single-serpentine, and interdigitated flow fields of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195 : 3553-3568, 2010.
- [Spr91] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of The Electrochemical Society*, 138 : 2334-2342, 1991.
- [Spu86] F.R. Spurrier, B.E. Pierce, M.K. Wright. Fuel cell plates with improve arrangement of process channels for enhanced pressure drop across the plates. *Us Patent No. 4631239*, 1986.
- [Sta96] F. Standaert, K. Hemmes, N. Woudstra. Analytical fuel cell modelling. *Journal of Power Sources*, 63 : 221-234, 1996.
- [Sta98] F. Standaert, K. Hemmes, N. Woudstra. Analytical fuel cell modeling; non-isothermal fuel cells. *Journal of Power Sources*, 70 : 181-199, 1998.
- [Sul11] M. Sulek, J. Adams, S. Kaberline, M. Ricketts, J.R. Waldecker. In-situ metal ion contamination and the effects on proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 196: 8967-8972, 2011.
- [Swa11] T. Swamy, E.C. Kumbur, M.M. Mench. Investigation of bipolar plate and diffusion media interfacial structure in PEFCs: A fractal geometry approach. *Electrochimica Acta*, 56, 3060-3070, 2011.
- [Tan07] H.L. Tang, P.K. Shen, S.P. Jiang, F. Wang, M. Pan. A degradation study of Nafion proton exchange membranes PEM Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 170 : 85-92, 2007.
- [Tas90] M. Tasaka, T. Mizuta, O. Sekiguchi. Mass transfer through polymer membranes due to a temperature gradient. *Journal of Membrane Science*, 54 : 191-204, 1990.
- [Tas92] M. Tasaka, T. Hirai, R. Kiyono, Y. Aki. Solvent transport across cation-exchange membranes under a temperature difference and under an osmotic pressure difference. *Journal of Membrane Science*, 71 : 151-159, 1992.
- [Tec09] Mag'Mat N°30 Dossier Technique. Quels matériaux dans les piles à Combustible ? http://www.ardi-rhonealpes.fr/web/guest/recherche/journal_content/56_INSTANCE_yK2k/10136/26845, 2009.
- [Tse12] C.J. Tseng, B.T. Tsai, Z.S. Liu, T.C.Cheng, W.C. Chang, S.K. Lo. A PEM fuel cell with metal foam as flow distributor. *Energy Conversion and Management*, 62 : 14-21, 2012.
- [Tom03] M.M. Tomadakis, S.V. Sotirchos. Ordinary and transition regime diffusion in random fiberstructure, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 39 : 397-412, 2003.

- [Toy09] Toyota. Toyota advanced fuel cell hybrid vehicle completes Government Field Evaluation. In *PRNewswire*, 2009.
- [Uch95] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta. Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects of both perfluorosulfonate ionomer and PTFE-loaded carbon on the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 142 : 4143-4148, 1995.
- [Uns12] G. Unsworth, N. Zamel, X. Li. Through-plane thermal conductivity of the microporous layer in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 : 5161-5169, 2012.
- [Val12] Technic Vallée. Cours des métaux : prix du platine. <http://www.decolletage-usinage.fr/cours-des-metaux-prix-du-platine.php>, 2012.
- [Van] http://www.che.sc.edu/centers/PEMFC/vanzee_hp/index.html
- [Vel11] G. Velayutham. Effect of micro-layer PTFE on the performance of PEM fuel cell electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 : 14845-14850, 2011.
- [Vie04] P.J.S. Vie, S. Kjelstrup. Thermal conductivities from temperature profiles in the polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, 49 : 1069-1077, 2004.
- [Vil06] J.P.G. Villaluenga, B. Seoane, V.M. Barragan, C. Ruiz-Bauza. Thermo-osmosis of mixtures of water and methanol through a Nafion membrane. *Journal of Membrane science*, 274 : 116-122, 2006.
- [Vos93] H.H. Voss, C.Y. Chow. Coolant flow field plate for electrochemical fuel cells. *Us Patent No. 5230966*, 1993.
- [Wai95] J.S. Wainright, J.T. Wang, R.F. Savinell, M.H. Litt. Acid-doped polybenzimidazoles : a new polymer electrolyte. *Journal of Electrochemical Society*, 142 : L121-L123, 1995.
- [Wan97] C.Y. Wang, P. Cheng. Multiphase Flow and Heat Transfer in Porous Media. *Advances in Heat Transfer*, 30, 1997.
- [Wan01] Z.H. Wang, C.Y. Wang, K.S. Chen. Two-phase flow in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 94 : 40-50, 2001.
- [Wan05] B. Wang. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 152 : 1–15, 2005.
- [Wan06] Y. Wang, C.Y. Wang. A nonisothermal, two-phase model for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society* 153 : A1193-A1200, 2006.
- [Wan06a] M. Wang, H. Guo, C. Ma. Temperature distribution on the MEA surface of a PEMFC with serpentine channel flow bed. *Journal of Power Sources*, 157 : 181-187, 2006.

- [Wan11] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88 : 981–1007, 2011.
- [Web05] A.Z. Weber, J. Newman. Effects of microporous layers in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*, 152 : A677-A688, 2005.
- [Web06] A.Z. Weber, J. Newman. Coupled thermal and water management in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society* 153 : A2205-A2214, 2006.
- [Web08] A.Z. Weber, M.A. Hickner. Modeling and high-resolution-imaging studies of water-content profiles in a polymer-electrolyte-fuel-cell membrane-electrode assembly. *Electrochimica Acta*, 53 : 7668-7674, 2008.
- [Web10] A.Z. Weber. Improved modeling and understanding of diffusion-media wettability on polymer-electrolyte-fuel-cell performance. *Journal of Power Sources*, 195 : 5292-5304, 2010.
- [Wen08] C-Y. Wen, G-W. Huang. Application of a thermally conductive pyrolytic graphite sheet to thermal management of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 178 : 132-140, 2008.
- [Wil93] M.S. Wilson, F.H. Garzon, K.E. Sickafus, S. Gottesfeld. Surface area loss of supported platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 140 : 2872-1877, 1993.
- [Wil97] M.S. Wilson. Fuel cell interdigitated porous flow-field. *US Patent No. 5641586*, 1997.
- [Wu08] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 184 : 104–119, 2008.
- [Wu09] H. Wu, X. Li, P. Berg. On the modeling of water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 54 : 6913-6927, 2009.
- [Wu10] R. Wu, X. Zhu, Q. Liao, H. Wang, Y.D. Ding, J. Li, D.D. Ye. A pore network study on the role of micro-porous layer in control of liquid water distribution in gas diffusion layer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 : 7588-7593, 2010.
- [Yab12] J. Yablecki, A. Bazylak. Determining the effective thermal conductivity of compressed PEMFC GDLs through thermal resistance modelling. *Journal of Power Sources*, 217 : 470-478, 2012.
- [Yal07] M. Yala-Aithammouda, Étude et réalisation de microcapteurs de flux thermique en technologie silicium. *PhD Thesis*, 2007.

- [Yan10] W.M. Yan, D.K. Wu, X.D. Wang, A.L. Ong, D.J. Lee, A. Su. Optimal microporous layer for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195 : 5731-5734, 2010.
- [You02] L. You, H. Liu. A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45 : 2277-2287, 2002.
- [Yua05] X.Z. Yuan, H. Wang, J. Zhang, D.P. Wilkinson. Bipolar Plates for PEM Fuel Cells - From Materials to Processing. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 8 :257–267, 2005.
- [Zad94] T. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld. The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 40 : 297-302, 1994.
- [Zaf06] R. Zaffou, J.S. Yi, H.R. Kunz, J.M. Fenton. Temperature-driven water transport through membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochemical and Solid State Letters*, 9 : A418-A422, 2006.
- [Zha06] J. Zhang et al. High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160 : 872-891, 2006
- [Zha10] G. Zhang, L. Guo, L. Ma, H. Liu. Simultaneous measurement of current and temperature distributions in a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195 : 3597-3604, 2010.
- [Zha11] G. Zhang, S. Shen, L. Guo, H. Liu. Dynamic characteristics of local current densities and temperatures in proton exchange membrane fuel cells during reactant starvations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 : 1884-1892, 2011.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE
DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur PRAT Marc, Directeur de Recherche, Institut de Mécanique des Fluides de
Toulouse,**

Monsieur PHAROAH Jon, Professeur, Queen's University, Kingston - ON (Canada).

Le Président de l'Université de Lorraine, autorise :

Monsieur THOMAS Anthony

à soutenir devant un jury de l'UNIVERSITE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

**"Transferts d'eau et de chaleur dans une pile à combustible à membrane : mise en
évidence expérimentale du couplage et analyse des mécanismes"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

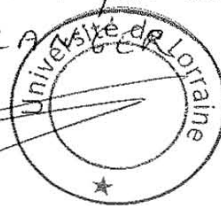
Intitulé du doctorat : **"Mécanique et Energétique"**

Fait à Vandoeuvre, le **26 Octobre 2012**

Le Président de l'Université de Lorraine,

Pierre MUTZENHARDT

*Pour le Président et par délégation,
Clotilde BOULA*



Résumé

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) permettent de convertir efficacement de l'énergie chimique en électricité. Pour cela l'hydrogène s'oxyde sur une des électrodes de la pile, les protons ainsi créés traversent l'électrolyte (membrane) tandis que les électrons parcourant le circuit extérieur fournissent l'énergie électrique. Tous ces éléments se recombinent à la seconde électrode qui, à l'aide de la réduction de l'oxygène, va former de l'eau. Le rendement n'étant pas parfait, une partie de l'énergie des réactifs est aussi dégradée sous forme de chaleur. Malgré de récents progrès, la commercialisation à grande échelle des piles à combustible est toujours entravée par des problèmes de durabilité, liés notamment à la gestion de l'eau et de la température au sein de ce système. Afin de quantifier le comportement thermique et son effet sur le transport de l'eau, une pile à combustible a été instrumentée, permettant la mesure de la température aux électrodes, des flux de chaleur et d'eau. Les résultats montrent que de forts gradients de température (jusqu'à environ 30 K/mm) peuvent exister pour une pile fonctionnant dans des conditions standard. Il a été observé une nette influence du champ de température dans le cœur de pile sur le transport de l'eau qui se fait vers la partie la plus froide de la pile (généralement les canaux d'alimentation), l'eau traversant les couches de diffusion poreuses sous forme vapeur dans nos conditions expérimentales.

Mots-clés : Transport eau, Transfert chaleur, Couplage, Température, Température des électrodes, Flux de chaleur, Pile à combustible, PEMFC.

Titre : Transferts d'eau et de chaleur dans une pile à combustible à membrane : mise en évidence expérimentale du couplage et analyse des mécanismes.

Abstract

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) make it possible to convert efficiently chemical energy into electricity. For this, hydrogen is oxidized at one of the electrodes of the cell, created protons pass through the electrolyte (membrane) while electrons flow across the external circuit provide the electrical energy. All these elements recombine at the second electrode, with oxygen, to produce water. Performance is not perfect within a cell and a part of the reactants energy is also degraded as heat. Despite recent advances, the large scale commercialization of PEMFC is still hampered by durability issues, some of them being related to water and thermal management. In order to quantify the thermal behavior and its effect on the water transport, a fuel cell has been instrumented for the electrodes temperature, water and heat fluxes measurement. The results show that high temperature gradients (up to about 30 K/mm) can exist in a cell operating under standard conditions. It was observed a clear influence of the temperature field in the cell on the water transport. Water flows towards the coldest part of the cell (usually the channels), passing through the porous layers in vapor phase in our experimental conditions.

Keywords: Water transport, Heat transfer, Coupling, Temperature, Electrode temperature, Heat flux, Fuel cell, PEMFC.

Title: Heat and water transfer in a proton exchange membrane fuel cell: experimental demonstration and analysis of coupling mechanisms.